



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*“SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE Si (IV) Y Ge (IV) DERIVADOS
DE PIRIDINAS 2,5- Y 2,6-DISUBSTITUIDAS”*

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. ARMANDO CORTÉS LOZADA

TUTOR: DRA. ELIZABETH GOMÉZ PÉREZ



AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio *Química Inorgánica 5* del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Gómez Pérez y con el apoyo de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (185536).

Parte de este trabajo de investigación fue presentado en:

“XL Congreso Mexicano de Química”

(Morelia, Mich., 25-29 de septiembre de 2005. Con un apoyo otorgado por el programa de Posgrado en Ciencias Químicas)

“Simposio Interno 2006 del Instituto de Química”

(Cd. Universitaria, UNAM 26-27 de abril de 2006)

AGRADECIMIENTOS

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, por la oportunidad que me ha dado para adquirir nuevos conocimientos en la Química. Gracias UNAM, porque ser parte de tu comunidad es algo verdaderamente invaluable y porque el llegar a ser mejor profesional y académicamente te lo deberé a ti y a tu gente.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)*, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, ya que sin la cual, difícilmente los podría haber realizado.

A la *Dra. Elizabeth Gómez Pérez* por aceptar ser mi tutora en mis estudios de maestría. Gracias por el apoyo, la confianza y la libertad que me dio para realizar y llevar a buen término esta investigación.

A los técnicos de difracción de rayos-X de monocristal: *Q.F.B. Simón Hernández Ortega* y *Dr. Rubén A. Toscano*, y al *Dr. Vojtech Jancik* (Instituto de Química, UNAM), por la resolución de las estructuras presentadas en este trabajo.

A los técnicos M. en C. Francisco Javier Pérez e Ing. Luis Velasco por las determinaciones de Espectrometría de Masas.

Al *Dr. José Miguel Castro Martínez*, por su apoyo y la amabilidad para llevar a cabo el estudio teórico de algunos compuestos presentados en esta investigación.

Al *Dr. Juan Manuel Fernández González*, por el apoyo brindado.

A todos y cada uno de los miembros del jurado asignado, ya que cada una de las observaciones hechas hicieron que este trabajo fuera mejor que la versión original.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal: Dra. Teresa Mancilla Percino

Secretario: Dr. Pankaj Sharma

Primer Suplente: Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

Segundo Suplente: Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Tutor: Dra. Elizabeth Gómez Pérez

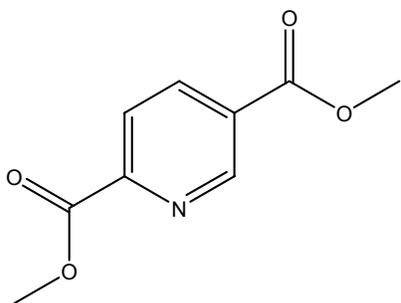
Sustentante: Q.I. Armando Cortés Lozada

ÍNDICE

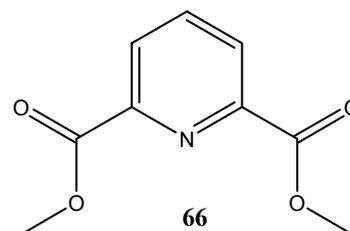
ÍNDICE DE COMPUESTOS	1
I. INTRODUCCIÓN	2
<i>I.1. Química del Silicio.</i>	2
<i>I.2. Química del Germanio.</i>	3
II. ANTECEDENTES	4
<i>II.1. Ciclofanos y silaciclofanos.</i>	4
II.1.1. Ciclofanos.	4
II.1.2. Piridinofanos.	7
II.1.3. Silaparaciclofanos.	12
II.1.4. [5.5]metaciclofanos y [5.5]paraciclofanos.	21
II.1.5. Macrociclos que contienen silicio.	23
<i>II.2. Compuestos hipervalentes de Germanio(IV).</i>	26
II.2.1. Compuestos de germanio(IV) pentacoordinados.	26
II.2.2. Compuestos con enlace de coordinación N Ge.	30
III. OBJETIVOS	35
<i>III.1. Objetivo General.</i>	35
<i>III.2. Objetivos Específicos.</i>	35
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
<i>IV.1. Síntesis de [5.5]parasilapiridinofanos.</i>	38
IV.1.1. Preparación de los ligantes 64a-64c	38
IV.1.2. Síntesis de los [5.5]parasilapiridinofanos 65a-65c	53

IV.2. Síntesis de germocinas pentacoordinados.	64
IV.2.1. Preparación de los ligantes 67b-67c	64
IV.2.2. Síntesis de las germocinas 68a-68c	67
V. PARTE EXPERIMENTAL	77
V.1. Instrumentación.	77
V.2. Reactivos.	78
V.3. Procedimientos de síntesis y nomenclatura.	78
VI. CONCLUSIONES	91
VII. APORTACIONES Y PERSPECTIVAS	92
VIII. BIBLIOGRAFÍA	94

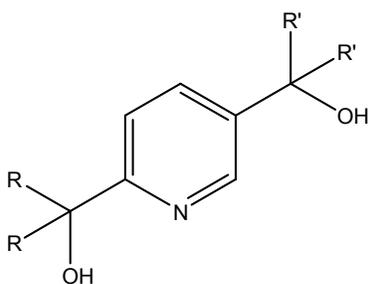
ÍNDICE DE COMPUESTOS



63



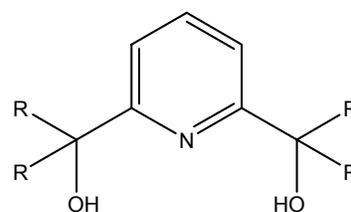
66



64a R = R' = CH₃

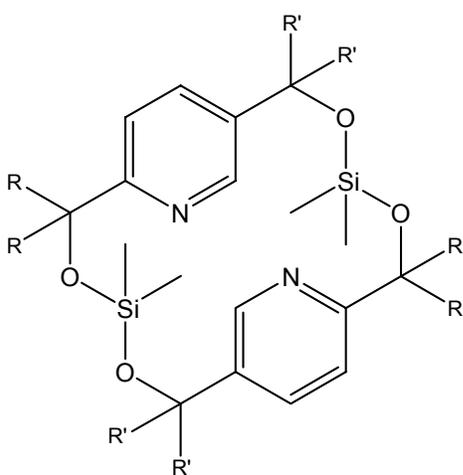
64b R = R' = C₆H₅

64c R = R' = *p*-C(CH₃)₃-C₆H₄



67b R = CH₃

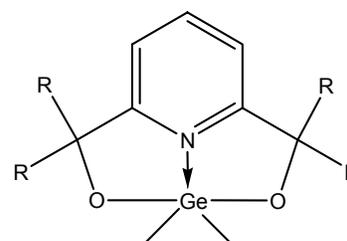
67c R = *p*-C(CH₃)₃-C₆H₄



65a R = R' = CH₃

65b R = R' = C₆H₅

65c R = R' = *p*-C(CH₃)₃-C₆H₄



68a R = H₃

68b R = CH₃

68c R = *p*-C(CH₃)₃-C₆H₄

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Química del Silicio.

La química de los compuestos de silicio ha sido de mucho interés a lo largo de toda su historia. Una de las grandes áreas de estudio es la de los organosilanos, los cuales son utilizados como intermediarios de reacción en síntesis orgánica e inorgánica, debido a la facilidad de ruptura de enlaces como Si-C, Si-N y Si-S.¹ En particular, los compuestos de silicio pentacoordinados han llamado la atención debido a su mayor reactividad en reacciones de sustitución nucleofílica en comparación con sus análogos tetracoordinados.² Por otra parte, en varios estudios se ha descrito que los macrociclos de silicio pueden ser una alternativa viable como atrapadores de iones metálicos debido a su alta solubilidad y a su estructura.³

El campo de investigación de la química del silicio abarca varias aplicaciones prácticas como: fabricación de semiconductores,⁴ síntesis de polímeros,⁵ materiales ópticos y electrónicos,⁶ así como en la industria de los fármacos.⁷ En este último rubro, la síntesis de compuestos de silicio con aplicaciones en medicina se ha incrementado considerablemente con la sustitución de grupos organosilano en compuestos orgánicos,⁸ en la preparación de análogos de fármacos conocidos con uno o más átomos de carbono sustituidos por silicio, así como la síntesis y el estudio de la actividad biológica de organosilanos.⁹

I.2. Química del Germanio.

El germanio, al igual que el silicio, pertenece al grupo 14 de la tabla periódica, por lo que sus propiedades físicas y químicas son similares al silicio y en menor grado al estaño. Uno de los usos más importantes del germanio es como material óptico (fibras ópticas, detectores de rayos-X, rayos- γ e infrarrojo), como semiconductores, transistores, así como en catálisis, metalurgia y quimioterapia.¹⁰

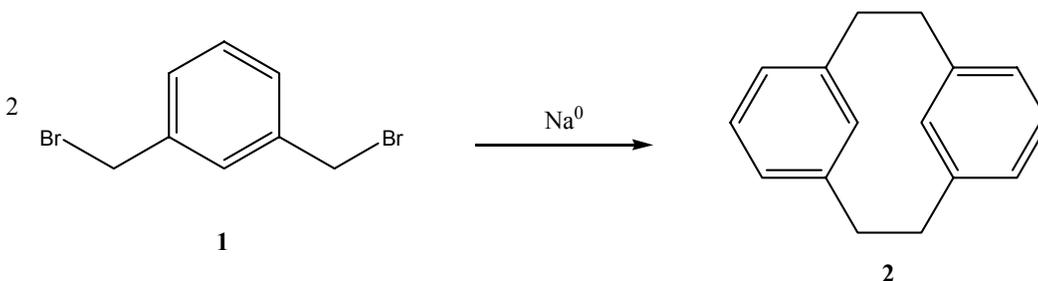
La química del germanio no ha sido tan explotada como la química del silicio o del estaño, no obstante, se han publicado resultados interesantes. Una de las principales aportaciones que se han hecho es la aplicación de algunos compuestos de tipo geratrano o espirogermano como fármacos. En 1994, se comercializó en el mercado japonés el primer fármaco, un sesquioxano de germanio, con un espectro de actividad biológica que incluye protección contra virus, inmunoestimulación y hepatoprotección. Este logro ha estimulado el estudio de la actividad biológica de numerosos compuestos de germanio, los cuales poseen actividad antitumoral,¹¹ neurotrópica,¹² radioprotectiva,¹³ antiartrítica,^{13a} antifúngica, antiviral, antimalaria, etc.¹⁴ Aunque los compuestos de germanio han presentado alta toxicidad, se ha encontrado también que la variación de los sustituyentes en el compuesto ayuda a que ésta disminuya.¹⁵

II. ANTECEDENTES

II.1. Ciclofanos y silaciclofanos

II.1.1. Ciclofanos

La química de los ciclofanos comenzó en 1899 cuando Pellegrin preparó el [2.2]*metaciclofano*(**2**) mediante una reacción de acoplamiento de Wurtz del 1,3-bis(bromometil)benceno(**1**)¹⁶ (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del [2.2]*metaciclofano*: el primer ciclofano sintetizado.

En 1937, Lüttringhaus y Gralheer describieron moléculas a las cuales llamaron *compuestos ansa* (*ansa*, del latín, asa o mango). Los compuestos **3** y **4** que existen como atropoisómeros, fueron separados en sus enantiómeros estables.¹⁷ Los compuestos *ansa* de este tipo claramente se ajustan al sistema modular (unidad de construcción) de los ciclofanos (Fig. 1).

Sin embargo, se ha considerado que la “era de los ciclofanos” inicia formalmente en 1949 con la primera síntesis de ‘di-*p*-xilileno’ (**6**, nombrado después como [2.2]*paraciclofano*) por Brown y Farthing,¹⁸ quienes lo obtuvieron por extracción de los productos de pirólisis del *p*-xileno (**5**) y llevaron a cabo su análisis estructural de rayos-X de baja resolución (Esquema 2).

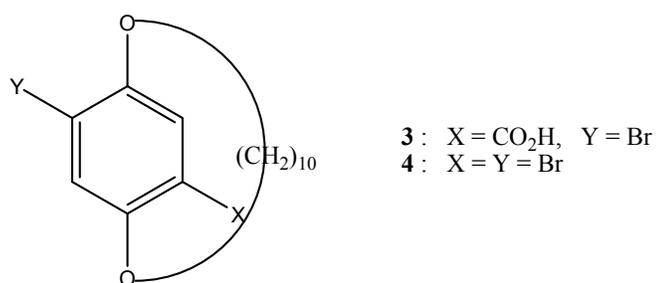
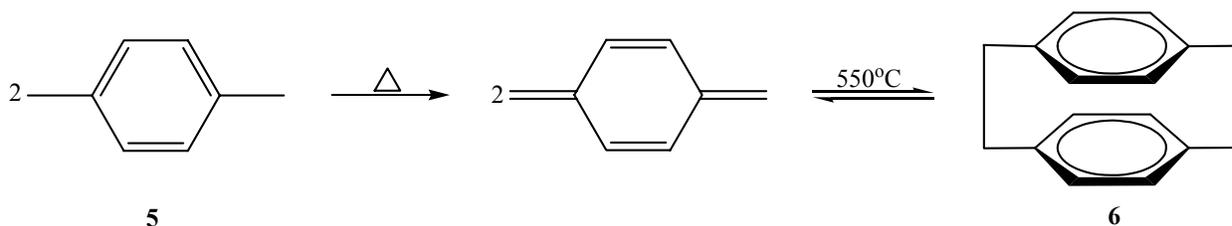


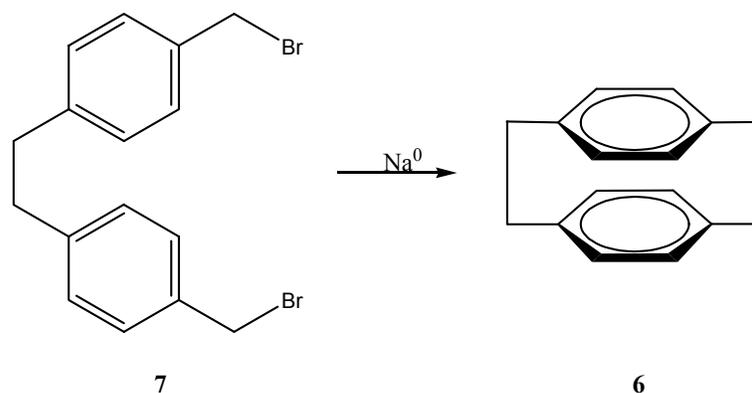
Figura 1. Compuestos *ansa* sintetizados por Lüttringhaus y Gralheer.



Esquema 2. Síntesis del [2.2]*paraciclofano* por pirólisis del *p*-xileno.

El segundo descubrimiento importante en la química de los ciclofanos fue hecho por Cram y Steinberg en 1951, cuando publicaron la primera síntesis ‘directa’ del [2.2]*paraciclofano* (6) por medio de una reacción de Wurtz intramolecular en alta dilución de xileno a partir de 1,2-Bis(*p*-bromometilfenil)etano y sodio (7)¹⁹ (Esquema 3).

Cram y Streinberg fueron también quienes propusieron el nombre de *paraciclofanos* y lo aplicaron a compuestos en donde dos anillos de benceno están sostenidos rígidamente en una orientación cara a cara por puentes de metileno en posiciones *para*;^{19,20} el término *ciclofano* es una contracción de “*ciclofenilen alcano*”.



Esquema 3. Síntesis de Wurtz del [2.2]paraciclofano.

La IUPAC recientemente definió a los ciclofanos como aquellos compuestos con las siguientes características:

- Sistemas de anillo tipo mancudo (del inglés “mancude”: *maximum number of noncumulative double bonds*), o ensambles de sistemas de anillo tipo mancudo; y
- Átomos y/o cadenas saturadas o insaturadas como componentes alternados de un anillo grande.²¹

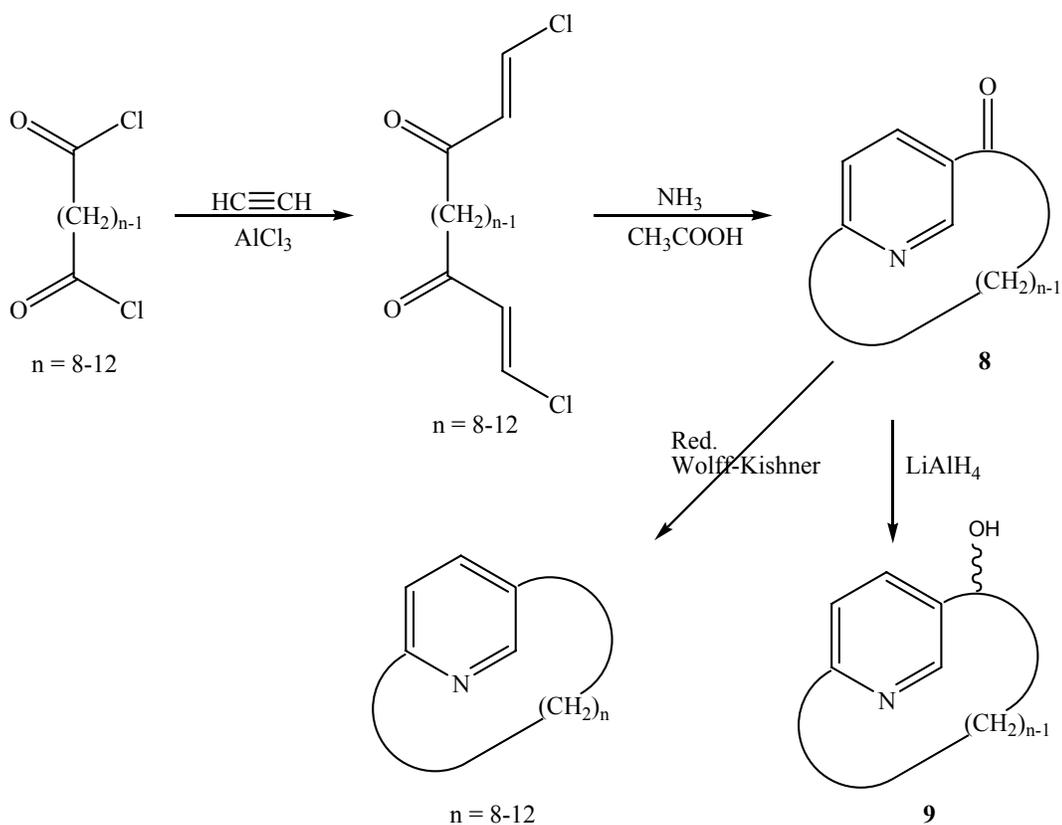
Existen dos tipos de nomenclatura para estos compuestos. Una de ellas es la sistematizada por Vögtle y Neumann,²² la otra es la que adopta las recomendaciones de la IUPAC;²³ siendo esta última más adecuada para nombrar estructuras orgánicas complejas.

La importancia de este tipo de compuestos radica principalmente en sus propiedades estructurales, destacando:

- Las interacciones electrónicas entre los anillos aromáticos orientados ‘cara-a-cara’.
- La influencia resultante en reacciones de sustitución en los anillos aromáticos; por ejemplo, la de la sustitución en uno de los anillos a través de efectos electrónicos transanulares, que son inducidos por el otro anillo.
- Complejos de transferencia de carga intramolecular.
- Tensión del anillo; tensión estérica; tensión transanular.

II.1.2. Piridinofanos

El primer informe de compuestos tipo piridinofano fue realizado por Gerlach y Huber²⁴ en 1968. La síntesis de estos compuestos es relativamente sencilla. De su investigación determinaron que la reducción de las [n](2,5)piridinofan-n-onas (**8**) producen los diastereoisómeros [n](2,5)piridinofan-n-oles (**9**) ($n < 12$), los cuales presentan estabilidad conformacional (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de los primeros [n](2,5)piridinofanos.

Estos compuestos han sido de gran interés para varios grupos de investigación debido a su versatilidad en la síntesis de compuestos nuevos a partir de derivados funcionalizados y a su uso como análogos en la conversión de la coenzima piridoxal,²⁵

síntesis de lactamas (ansanicotinamidas), lactonas, tetrazoles,^{26,27} modelos,²⁸ precursores²⁹ y análogos³⁰ de la vitamina B₆; como catalizadores potenciales para su uso en reacciones estereoespecíficas no enzimáticas,³¹ así como para su estudio de la participación en procesos bioquímicos.³²⁻³⁴

Los piridinofanos son también importantes debido a sus propiedades estructurales. Por ejemplo, Bruhin y Jenny³⁵ sintetizaron el primer [2.2](2,5)piridinofano y encontraron que la síntesis de este compuesto produce cuatro diferentes isómeros (**10a-10d**), que separaron por cromatografía de gases. Mediante estudios de RMN de ¹H se asignaron los desplazamientos químicos de cada uno de los hidrógenos con respecto a la lutidina. Además, establecieron que la presencia de los cuatro isómeros se debe a que en el sistema los anillos piridínicos no tienen giro libre. Por ello los desplazamientos químicos de cada uno de los hidrógenos es diferente (Fig. 2).

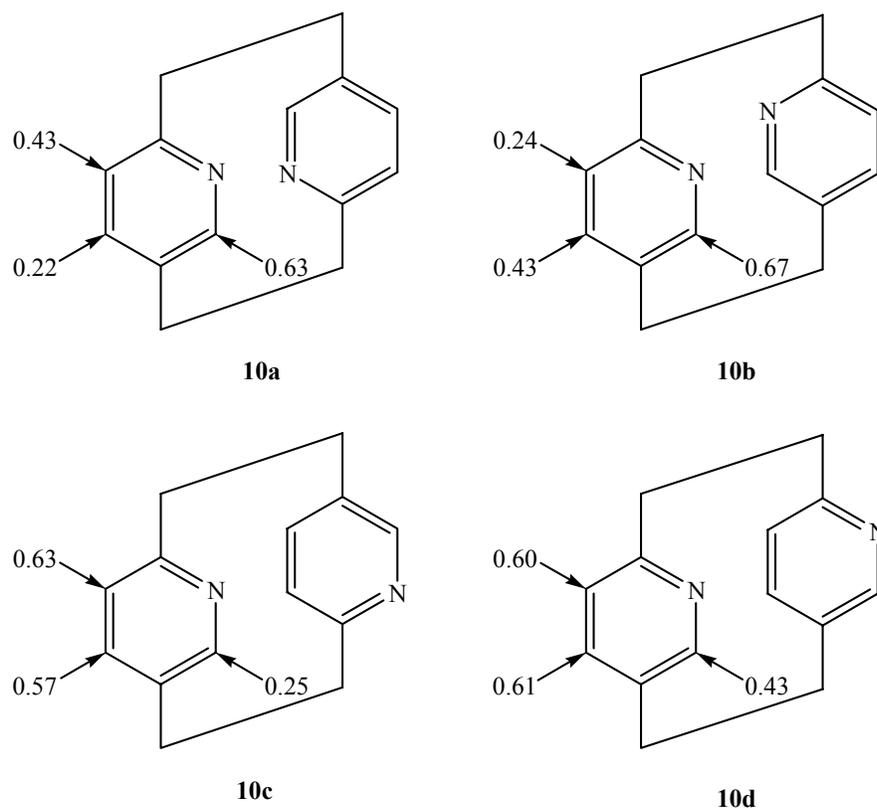


Figura 2. Isómeros del [2.2](2,5)piridinofano y desplazamientos químicos en RMN de ¹H.

Por otro lado, Staab y Hasselbach determinaron que los compuestos que contienen el fragmento [2.2](2,5)piridinofano generan cuatro isómeros. Ellos realizaron un estudio de este tipo de compuestos, usando un éster nicotínico, utilizándolos como modelo de la coenzima nicotinamida^{36a} (Fig. 3). Lograron también obtener la difracción de rayos-X de los cuatro isómeros (**11a-11d**) demostrando que la única diferencia entre ellos es la orientación espacial de los anillos piridínicos.^{36b} También lograron observar que sólo en el compuesto *pseudo-meta* (**11c**) los anillos aromáticos no se encuentran eclipsados. Finalmente, por espectrometría de masas comprobaron que estos isómeros solo son diferentes en su orientación, ya que presentaron fragmentos iguales, aunque en diferentes porcentajes de abundancia relativa, ésto debido a que la fragmentación varía precisamente por el arreglo tridimensional y por la sustitución transanular.^{36c}

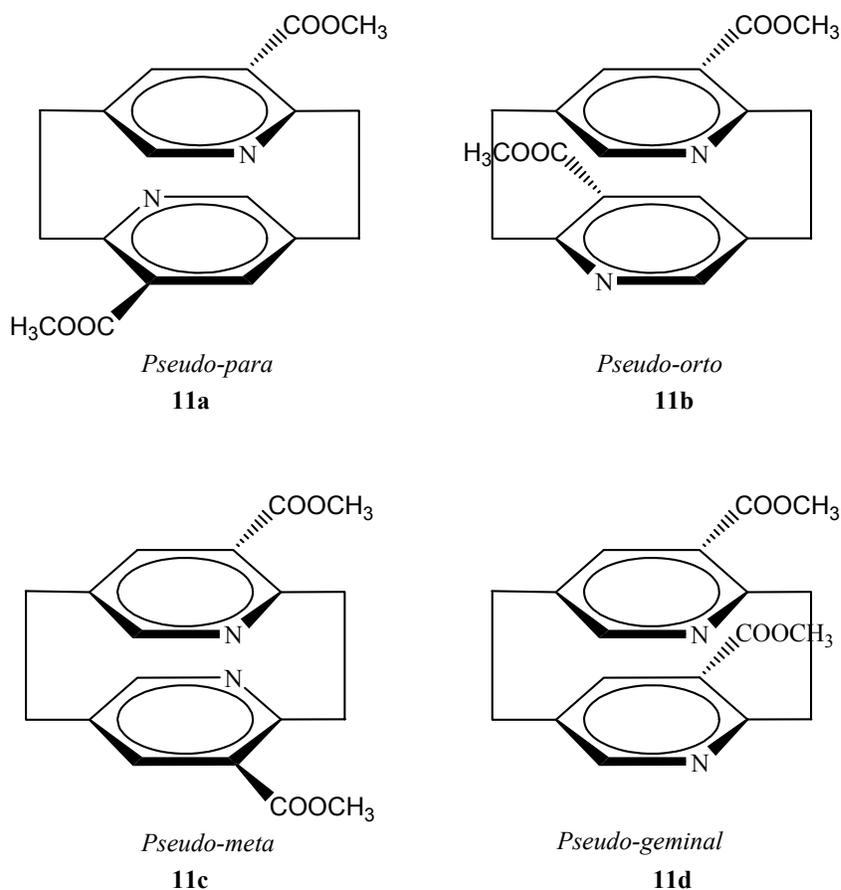
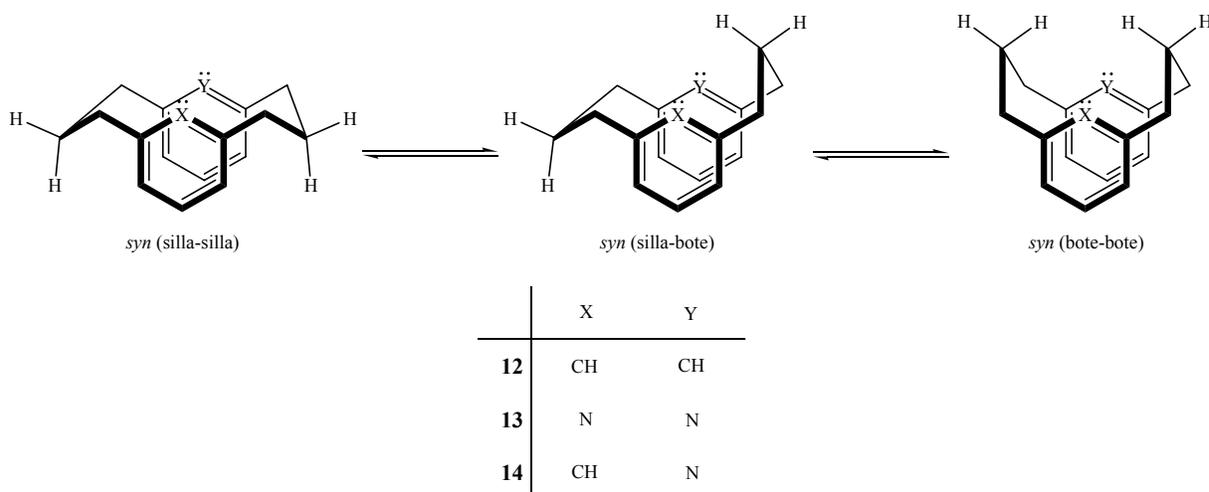


Figura 3. 3,3'-(metoxycarbonil)[2.2](2,5)piridinofanos.

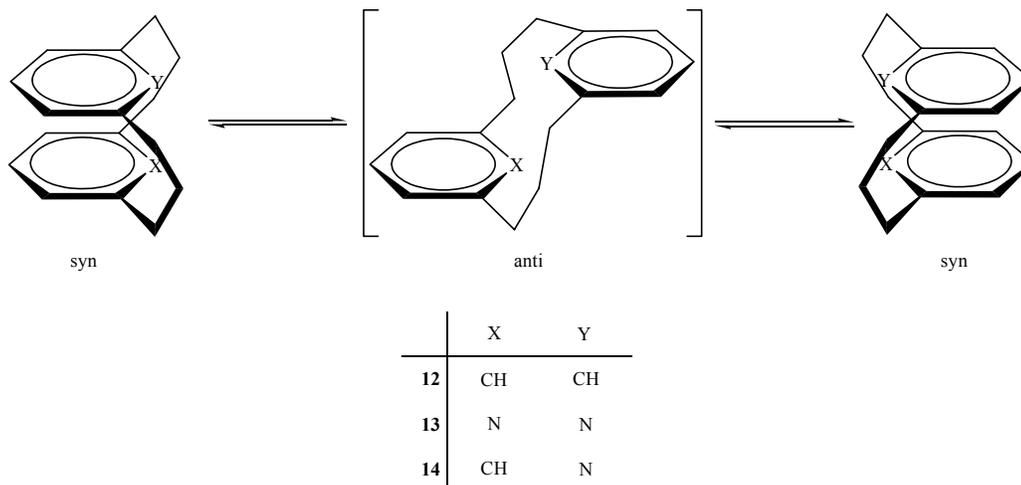
En los últimos años se han estudiado también piridinofanos con cadenas puente más largas. Por ejemplo, Sako *et al.* realizaron un estudio de [3.3](2,6)piridinofanos (**13-14**) y [3.3]*metaciclofanos* (**12**), por medio de RMN de ^1H y el análisis estructural mediante difracción de rayos-X de estos compuestos.³⁷ Ellos encontraron por medio de un estudio de RMN a temperatura variable, que el isómero conformacional más estable para el [3.3](2,6)piridinofano es el conformero *syn*(bote-bote) y que el orden de estabilidad relativa de los tres conformeros es: *syn*(bote-bote) > *syn*(silla-bote) > *syn*(silla-silla) (Esquema 5). Esto contrasta con la estabilidad relativa de su análogo, el [3.3]*metaciclofano* en el cual, la estabilidad relativa es opuesta.



Esquema 5. Equilibrio conformacional de [3.3](2,6)piridinofanos y [3.3]*metaciclofanos*.

La alta estabilidad de la conformación *syn*(bote-bote) es atribuida a la débil interacción de atracción, vía enlaces de hidrógeno intramolecular, entre los pares de electrones libres de los nitrógenos y los átomos de hidrógeno axiales sobre los átomos centrales de carbono de los puentes. Por otro lado, también presentan el equilibrio conformacional entre los conformeros *syn* y *anti* (Esquema 6), sin embargo, por medio de estudios de RMN de ^1H dinámica a baja temperatura se determinó que la conformación preferida es la primera, además, mediante la determinación estructural por medio de

difracción de rayos-X se comprobó que la conformación *syn* es la que adopta este piridinofano.



Esquema 6. Equilibrio conformacional de los [3.3](2,6)piridinofanos y el [3.3]*metaciclo*fano por inversión de un anillo aromático.

En los últimos años se han sintetizado otros piridinofanos por diversas rutas de síntesis. Un ejemplo de ello son los compuestos obtenidos por Funaki *et al.* mediante fotocicloadiciones [2+2] intramoleculares introduciendo en el sistema ciclos que funcionan como cadenas de los piridinofanos (Fig. 4).³⁸ Por otro lado, estos piridinofanos (**15**) presentan también equilibrios entre isómeros del tipo *endo* y *exo*, debido a sus características estructurales.

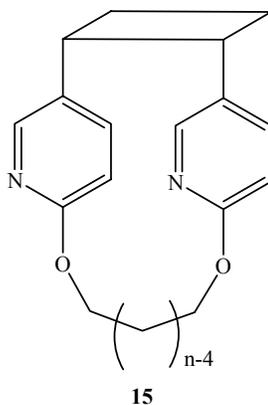
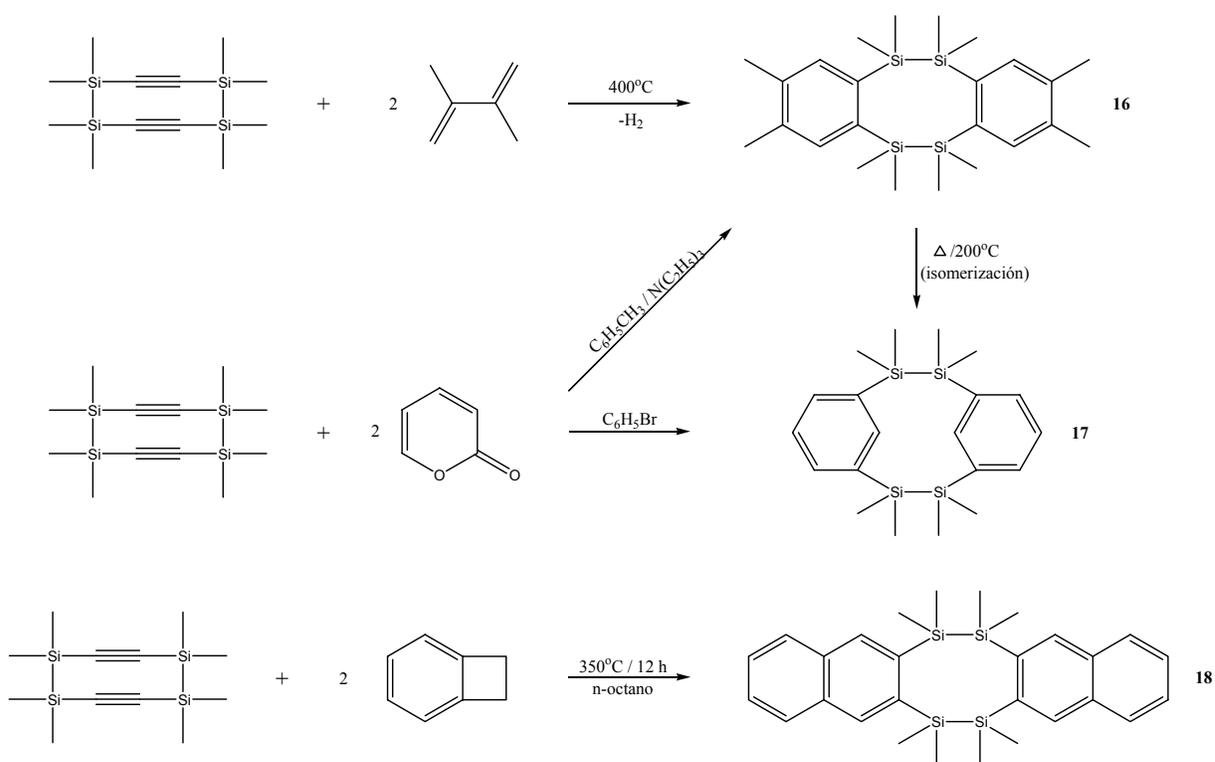


Figura 4. [2.n](2,5)piridinofanos.

II.1.3. Silaparaciclofanos

La primera síntesis de silaciclofanos fue hecha por Sakurai *et al.* quienes obtuvieron a los [2.2]silaciclofanos. La característica importante de estos nuevos ciclofanos son las unidades puente, ya que éstos al ser enlaces Si-Si de tipo σ pueden interaccionar eficientemente con los sistemas π , debido a la conjugación σ - π .³⁹ Estos nuevos *orto*- y *meta*- silaciclofanos (**16-18**) fueron sintetizados a partir de una reacción de tipo Diels-Alder (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de los primeros [2.2]*orto*- y *meta*- silaciclofanos.

Poco tiempo después, Sakurai *et al.* sintetizaron el primer [2.2]silaparaciclofano (**19**) conteniendo unidades Si-Si como puente (Fig. 5). La síntesis de este compuesto mostró que existe una fuerte contribución σ - π entre los enlaces Si-Si y los anillos

aromáticos. Ésto fue comprobado por el desplazamiento significativo hacia el rojo en el espectro de UV.⁴⁰

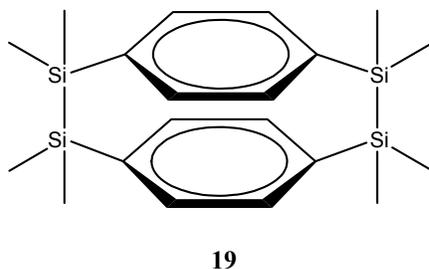


Figura 5. Primer [2.2]paraciclofano puentado por enlaces Si-Si.

Por otro lado, se observó que este compuesto es simétrico y que posee un centro de simetría. Presenta también una desviación del plano del anillo aromático de los carbonos que están unidos a los puentes Si-Si de aproximadamente 4.3° , lo que indica que los anillos aromáticos no son totalmente planos. Además, la longitud de enlace Si-Si (3.376 Å), es ligeramente menor de la distancia normal (3.34 Å), lo que justifica que la desviación de los carbonos fuera del plano sea menor que la observada en el [2.2]paraciclofano análogo.

Sakurai también realizó un estudio comparativo entre varios silaciclofanos.⁴¹ Con base en el hecho de que la energía del HOMO de los enlaces Si-Si es comparable a la mayoría de los HOMO's de los sistemas π , y que aquellos pueden ser conjugados eficientemente con dobles y triples enlaces C-C, anillos bencénicos y otros sistemas π , concluyó que la estabilidad de estos compuestos se debe a la interacción a través de los enlaces Si-Si y los sistemas aromáticos.

También, Gleiter *et al.* realizaron estudios de espectroscopia fotoelectrónica a diferentes silaciclofanos, silatiofenofanos y silafuranofanos y determinaron que en este tipo de sistemas se da una interacción muy débil a través del espacio entre los anillos aromáticos, y otra fuerte a través del enlace entre éstos y los enlaces Si-Si.⁴²

Elschenbroich *et al.* sintetizaron el [2.2]silaparaciclofano, conteniendo a unidades Si-Si como puente, pero introduciendo dentro de la cavidad del ciclofano un átomo de cromo formando así un paraciclofano tipo η^{12} -areno (**20**) (Fig. 6).⁴³ Al igual que en el silaparaciclofano sintetizado por Sakurai, en este caso también existe cierta deformación de los anillos bencénicos, además de que la distancia del enlace Si-Si también es ligeramente menor que la observada en el compuesto análogo que preparó Sakurai. Con la obtención de este compuesto, puede suponerse que muchos de los silaciclofanos que se preparen pueden albergar un ion metálico dentro de su estructura.

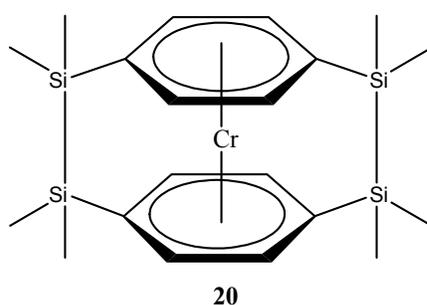
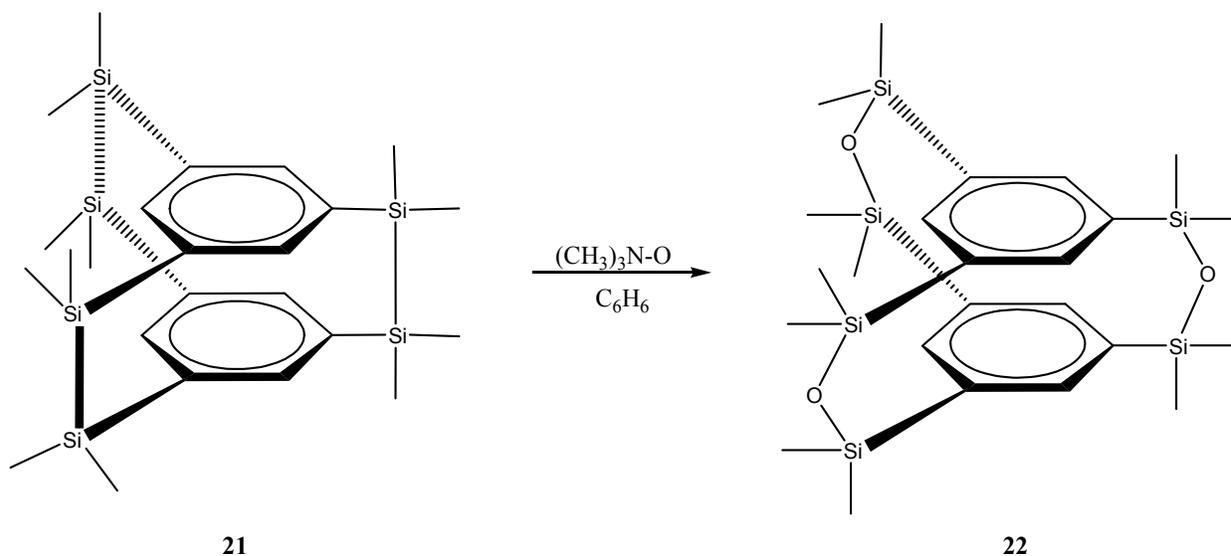


Figura 6. (Octamethyltetrasilane- η^{12} -[2.2]paracyclophane)-Cromo.

Por su parte, Sekiguchi *et al.* lograron sintetizar un [2.2.2]silaciclofano, una estructura extremadamente rígida donde los puentes también son unidades Si-Si, que se encuentran en las posiciones 1, 3 y 5 de los anillos bencénicos (**21**) (Esquema 8).⁴⁴ Esta estructura es un silaciclofano tipo jaula, en donde se observó conjugación entre los enlaces σ - π . Se determinó también que la rigidez del sistema genera que la distancia de enlace Si-Si sea mayor que la de un enlace Si-Si común. Los dos anillos aromáticos se encontraron en posición eclipsada y la distancia entre éstos es menor que la del silaciclofano sintetizado por Sakurai (**19**). Por otro lado, se sabe también que el [2.2.2]silaciclofano (**21**) se oxida muy fácilmente en presencia de óxido de trietilamina, para obtener el [3.3.3]siloxaciclofano (**22**) donde el fragmento Si-O-Si es la unidad puente. En el espectro de UV se observó que el [2.2.2]silaciclofano muestra una banda de absorción con un máximo en 264 nm (ϵ 20900) mientras que el [3.3.3]siloxaciclofano no muestra banda de

absorción, lo que permite concluir que las unidades puente Si-O-Si de **(22)** no tienen una interacción con los anillos aromáticos y que la banda de absorción en el espectro de UV de **(23)** es el resultado de la fuerte interacción de los enlaces σ Si-Si con los sistemas π en el estado fundamental.

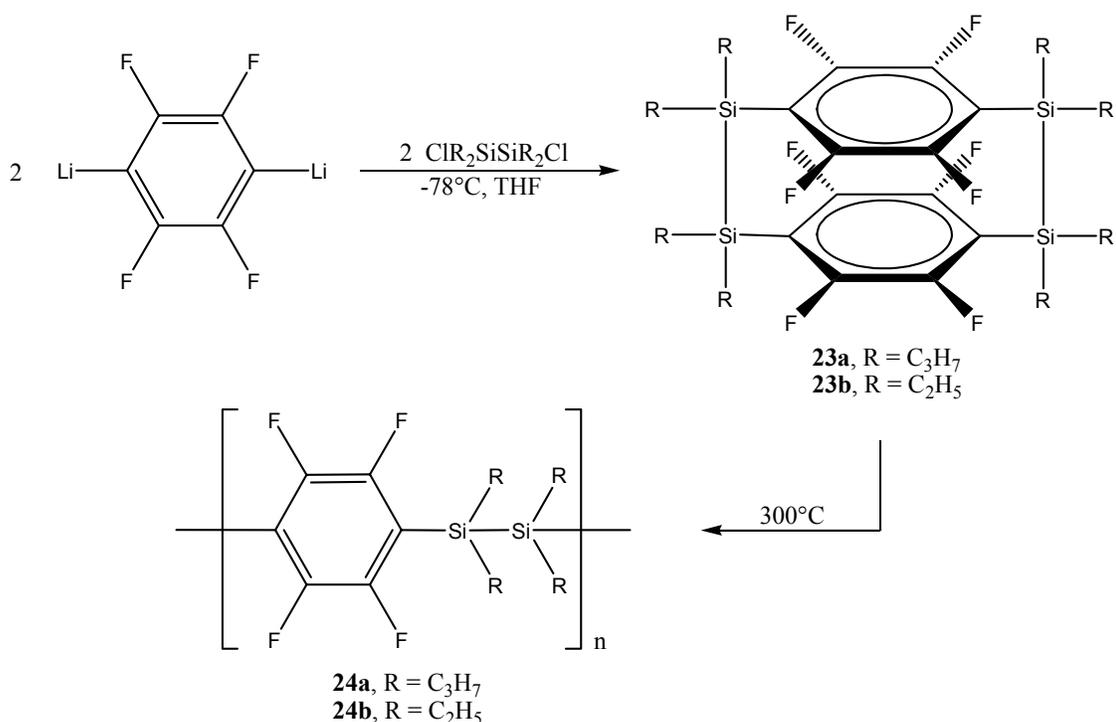


Esquema 8. [2.2.2]- y [3.3.3]silaciclofanos tipo jaula.

Una de los usos de los ciclofanos es como precursores para la obtención de polímeros con átomos de silicio, los cuales han mostrado tener aplicaciones potenciales como fotoconductores, fotorresistentes y como materiales para óptica no lineal, entre otras. Kira y Tokura⁴⁵ prepararon nuevos paraciclofanos **(23)** con unidades puente Si-Si, cuya ruptura homolítica del enlace Si-Si por un proceso de termólisis a 300°C condujo a la obtención de especies poliméricas **(24)** (Esquema 9).

Sakurai ha ampliado su estudio sobre los ciclofanos con heteroátomos en las unidades puente. Recientemente, realizó un estudio donde discute varios ciclofanos que contienen elementos del grupo 14 como puentes de diferentes ciclofanos⁴⁶ **(25)** (Fig. 7). Sakurai encontró que a medida que aumenta el número atómico del heteroátomo en los [2.2]*paraciclofanos*, la longitud de onda también aumenta, es decir, hay un cambio

batocrómico que sigue una tendencia conforme se desciende en el grupo. Los ciclofanos que contienen C, Si y Ge presentan dos bandas de absorción en los espectros de UV, la primera de ellas se encuentra en 223 nm para ciclofanos con C, Si y Ge. Por otro lado, los ciclofanos con Si, Ge y Sn mostraron bandas de absorción en 263 nm, 254 nm y 265 nm respectivamente, comprobando así que la interacción a través del enlace de los ciclofanos con Si, Ge y Sn es bastante fuerte.



Esquema 9. Síntesis de tetrasil[2.2]paraciclofanos y su polimerización por termólisis.

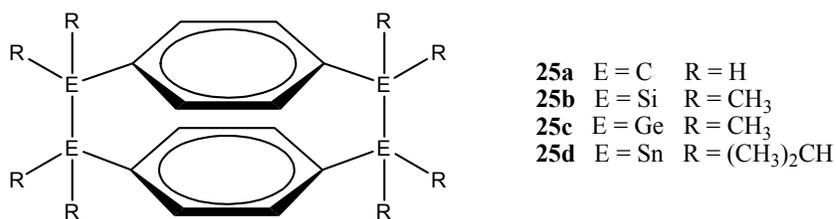


Figura 7. [2.2]ciclofanos con elementos del grupo 14 como unidades puente.

Otro tipo de ciclofanos que se han descrito en la literatura son aquellos que contienen como unidades puente grupos siloxano o disiloxano, sin embargo, no han sido estudiados ampliamente. Los primeros compuestos de este tipo fueron sintetizados por H. Gilman e I. Haiduc⁴⁷ en 1968 (**26**). Estos compuestos son disiloxanos perhalogenados en los anillos aromáticos (Fig. 8). La característica de estos compuestos es que las bandas en los espectros de UV de **26a** y **26b** mostraron un cambio batocrómico, esto con respecto al compuesto análogo no halogenado, que sugiere la deformación del núcleo aromático por la tensión propia del sistema y alguna interacción transanular de los dos anillos aromáticos, que es un rasgo que persiste en este tipo de derivados. El reemplazo de átomos de cloro por átomos de flúor en los sistemas aromáticos también tiene un efecto pronunciado sobre el espectro de absorción electrónica en el ultravioleta, causando un ensanchamiento de la banda, la desaparición de la estructura fina y un efecto hipsocrómico fuerte sobre la banda.

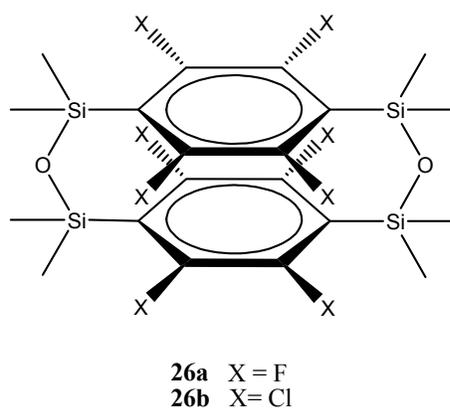
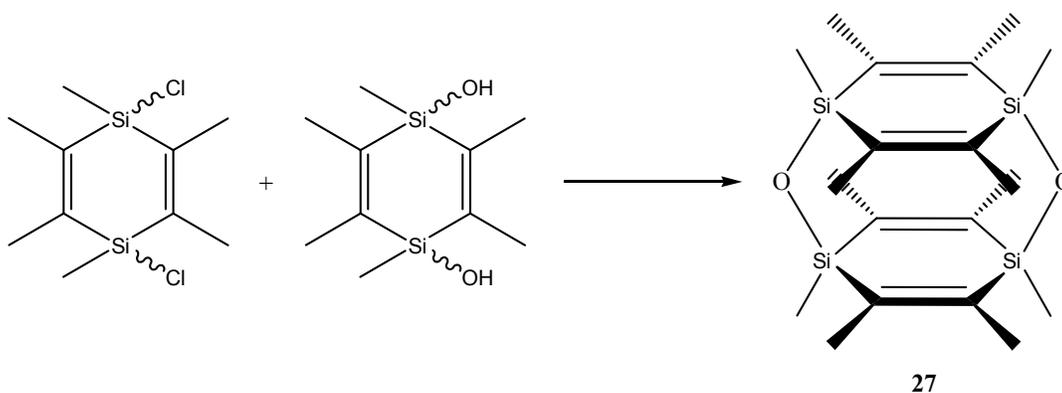


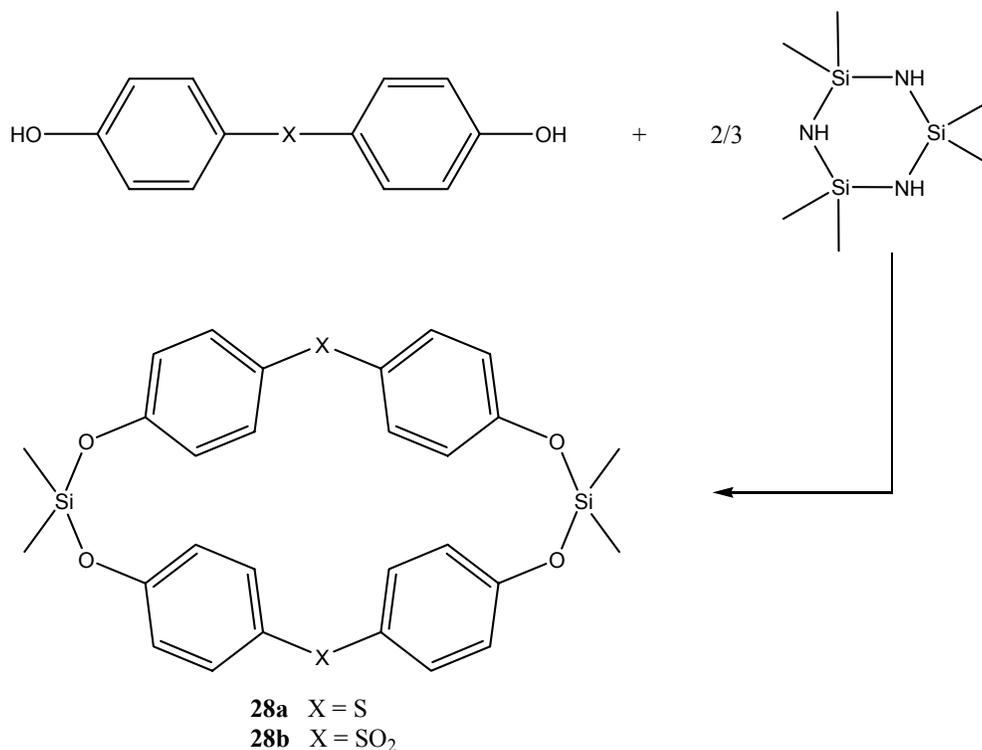
Figura 8. Primeros disiloxanos sintetizados.

También se han sintetizado *pseudo*-ciclofanos como los descritos por F. Wudl *et al.*, en donde las cabezas de puente son los átomos de silicio (**27**) (Esquema 10).⁴⁸ Para este tipo de compuestos, se esperaría que los anillos fuesen planos, sin embargo; lo que sucede es una interconversión del tipo bote-bote debido a las características estructurales del sistema.



Esquema 10. Síntesis de [1.1]di-*p*-disilinciclofano.

Birkofer y Stuhl⁴⁹ sintetizaron dos parasilaciclofanos los cuales presentan cuatro anillos aromáticos unidos por grupos siloxano y por átomos de azufre o por el grupo sulfonilo (**28**) (Esquema 11). Este tipo de paraciclofanos es muy parecido a los silacalix[n]arenos.



Esquema 11. Síntesis de silaparaciclofanos con siladioxanos como grupos puente.

Fue hasta 1996 cuando Prakasha *et al.* sintetizaron nuevos ciclofanos teniendo como puente a grupos siloxano.⁵⁰ Estos silaciclofanos, al igual que los descritos por Rezonnico *et al.*⁵¹ y Gómez *et al.*^{52,53} serán abordados más adelante.

Sudhakar *et al.* recientemente sintetizaron un nuevo *paraciclofano* con disiloxanos como grupos puente.⁵⁴ En este caso la estructura que presenta el compuesto es muy interesante, ya que contiene en su estructura cuatro unidades vinílicas que podrían generar propiedades espectroscópicas y electrónicas interesantes, específicamente en el campo de la fotofísica (**29**) (Fig. 9).

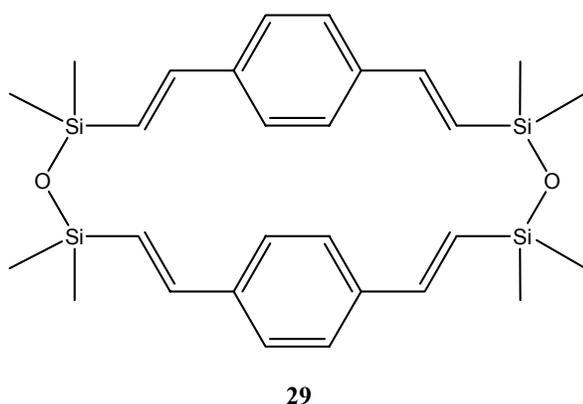


Figura 9. Paraciclofano con puentes siloxano y grupos vinilo.

Poco tiempo después, Moores *et al.* sintetizaron [3.3]heterofanos que también contienen siloxanos como grupos puente.⁵⁵ De los dos heterofanos obtenidos, el que está formado por anillos de tiofeno (**30**) adoptó una configuración *anti* en el estado sólido, observándose además que los anillos aromáticos se encuentran paralelos y aproximados, separados por una distancia de 3.15 Å. Para el caso del piridinofano (**31**), realizaron un estudio de RMN de ¹H a temperatura variable, en donde detectaron que desde temperatura ambiente y hasta los 208 K, los grupos metilo son equivalentes. Sin embargo, a 178 K se observan dos señales para estos metilos. Esto concuerda con lo predicho por Sako *et al.* sobre la conformación *anti*, preferida por los [3.3]ciclofanos (Fig. 10, Esquemas 5 y 6).³⁷

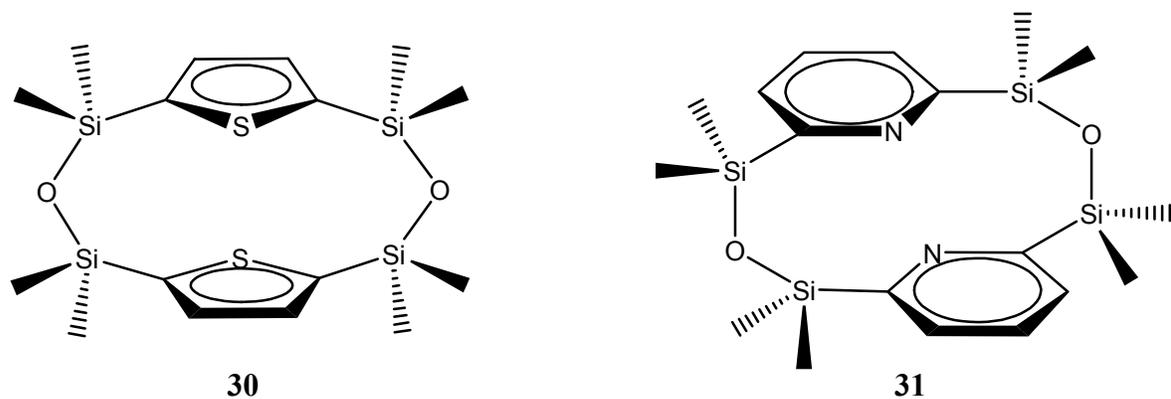


Figura 10. [3.3](2,5)tiofenofano y [3.3](2,6)piridinofano con siloxanos como grupos puente.

El trabajo más reciente encontrado en la literatura sobre *paraciclofanos* puenteados por grupos disiloxano es el de Beckmann *et al.*, los cuales tienen elementos del grupo 14 incorporados en su estructura (**32**) (Fig. 11).⁵⁶ Los autores sugieren que, dado el tamaño de la cavidad observada en los compuestos donde E = C y Sn, podrían ser utilizados como canales o cavidades nanoescalares, o bien, aplicados en la química de huésped-receptor.

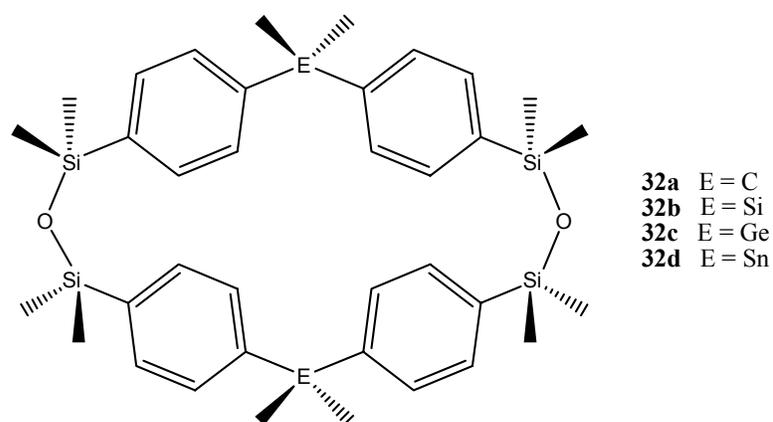
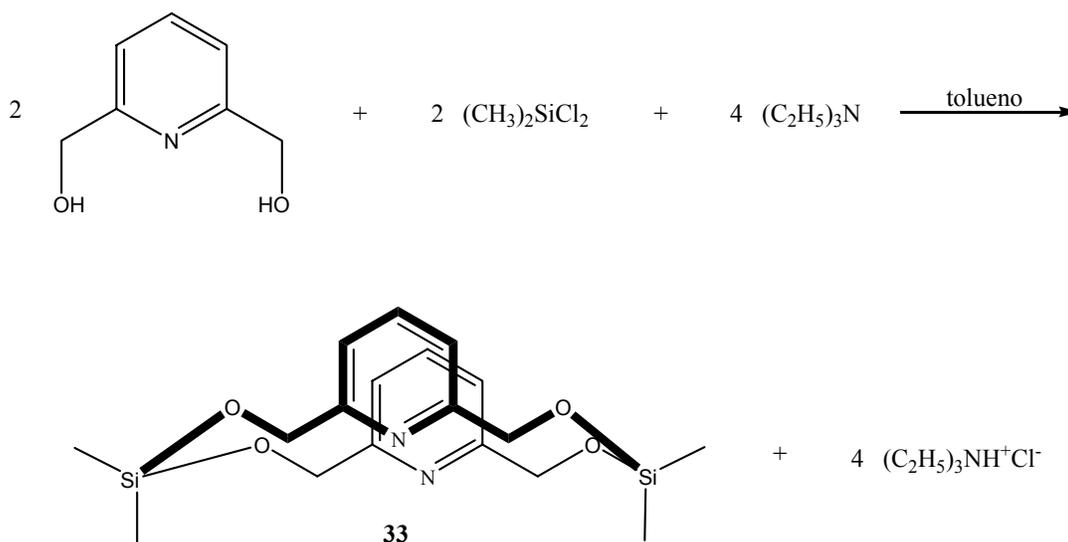


Figura 11. *Paraciclofanos* con siloxanos como grupos puente e incorporación de elementos del grupo 14.

II.1.4. [5.5]metasiliciclofanos y [5.5]parasiliciclofanos.

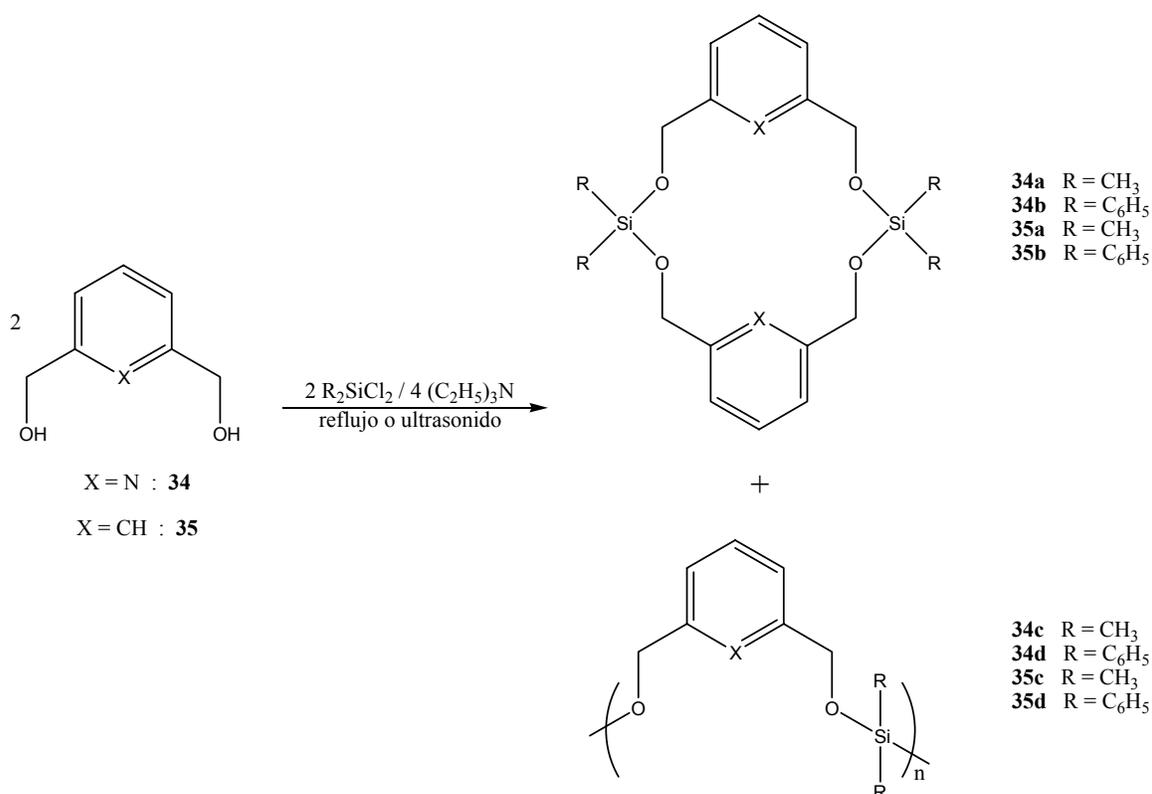
La primera síntesis de un [5.5]paraciclofano fue realizada por Donald J. Cram y Ralph H. Bauer en 1959.⁵⁷ Tiempo después, Griswold y Chapman⁵⁸ publicaron la obtención del 1,12-dioxa[5.5]paraciclofano como un subproducto de la solvólisis del brosilato de 4-(*p*-hidroxifenil)butilo. En 1972, Busby y Huckle⁵⁹ describieron la síntesis de varios [5.5]ciclofanos a partir de compuestos carbonílicos y ditioles; sin embargo, en ninguno de estos trabajos mencionados se logró determinar la conformación de este tipo de sistemas.

Fue hasta 1996 cuando Prakasha *et al.* sintetizaron y elucidaron la estructura del primer [5.5]metasiliciclofano (**33**) (Esquema 12). El compuesto es un macrociclo de 16 miembros con grupos siloxano que unen a dos anillos piridínicos, el cual adopta una conformación de tipo *syn*, en donde los anillos piridínicos no se encuentran totalmente eclipsados; esto posiblemente debido al tamaño del macrociclo formado.⁵⁰



Esquema 12. Síntesis del [5.5]metapiridinofano conteniendo dos grupos siladioxano como puentes.

Poco tiempo después, Rezzonico *et al.* sintetizaron y determinaron la conformación de los primeros [5.5](2,6)piridinofanos y ciclofanos⁵¹ **34(a-b)** y **35(a-b)**, respectivamente (Esquema 13). El tipo de compuestos que sintetizaron tienen como unidades puente a grupos siladioxano, aunque también se obtienen compuestos poliméricos como subproductos de la reacción (**34(c-d)** y **35(c-d)**).



Esquema 13. [5.5]metaciclofanos y [5.5]piridinofanos puenteados por grupos siloxano.

Los datos de rayos-X para los compuestos **34a**, **34b** y **35a** mostraron que en el compuesto **34a**, los anillos piridínicos se encuentran eclipsados, es decir, la conformación que adoptan es *syn*. En los compuestos **34b** y **35a** los anillos aromáticos no se encuentran eclipsados; estos adoptan una conformación centrosimétrica *anti*. Además, por medio de un estudio teórico lograron determinar que para los dos piridinofanos sintetizados, la conformación *syn* es la más estable y por lo tanto la configuración que adopta **34b** en el estado sólido no es representativa de la preferencia conformacional.

Un año después, Gómez y Farfán⁵² sintetizaron un [5.5]paraciclofano conteniendo grupos siloxano como puentes (**36a**, Fig. 12). Además elucidaron la estructura de este compuesto y observaron que los anillos bencénicos se encuentran uno frente al otro, aunque no eclipsados completamente. Determinaron que la distancia entre los anillos aromáticos es de 3.90 Å. Poco después, Gómez *et al.* sintetizaron el compuesto **36b** y elucidaron la estructura del mismo (Fig. 12).⁵³ Al igual que el compuesto **36a**, en este nuevo sistema, los anillos de benceno no se encuentran completamente eclipsados, pero si son paralelos uno con respecto al otro. Por otro lado, los anillos del compuesto **36b** mostraron una distancia interplanar de 4.17 Å, que es ligeramente mayor que la observada en el paraciclofano **36a**.

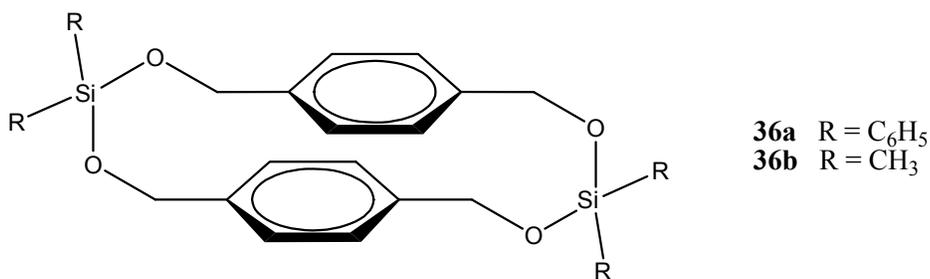
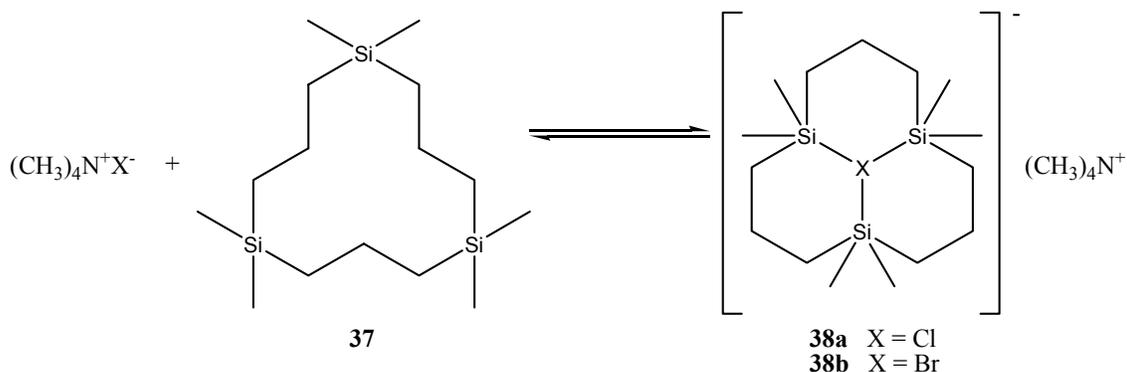


Figura 12. [5.5]siladioxaparaciclofanos

II.1.5. Macrociclos que contienen silicio.

El interés por la síntesis de nuevos compuestos que puedan actuar como atrapadores de iones (principalmente cationes metálicos), así como para reconocimiento molecular, ha generado un amplio campo de investigación. En el caso del silicio, se han diseñado diferentes macrociclos, los cuales se pretende que puedan ser buenos candidatos para estas aplicaciones. Un ejemplo es el compuesto **37**, reportado por Jung y Xia, el cual tiene una estructura similar a un éter corona.⁶⁰ El macrociclo es de 12 miembros y contiene tres átomos de silicio tetracoordinados. La reacción de este compuesto con halogenuros de tetrametilamonio condujo a la formación de los complejos (**38**), donde el ion halogenuro

queda atrapado en la cavidad del macrociclo. El compuesto actúa igual que un éter corona, pero en este caso, atrapando especies negativas, sin embargo, sólo pudo transportar átomos de Cl y Br, pero no de F ó I (Esquema 14).



Esquema 14. Complejos huésped-receptor de 12-silacorona-3.

König, *et al.* han sintetizado varios macrociclos de diferentes tamaños puenteados por átomos de silicio⁶¹ (**39-40**) (Fig. 13). También han sintetizado sila-calixarenos (**41**) y [1.1.1.1]paraciclofanos (**42**) que, por el tamaño de la cavidad, podrían albergar a una variedad de átomos metálicos⁶² (Fig. 14).

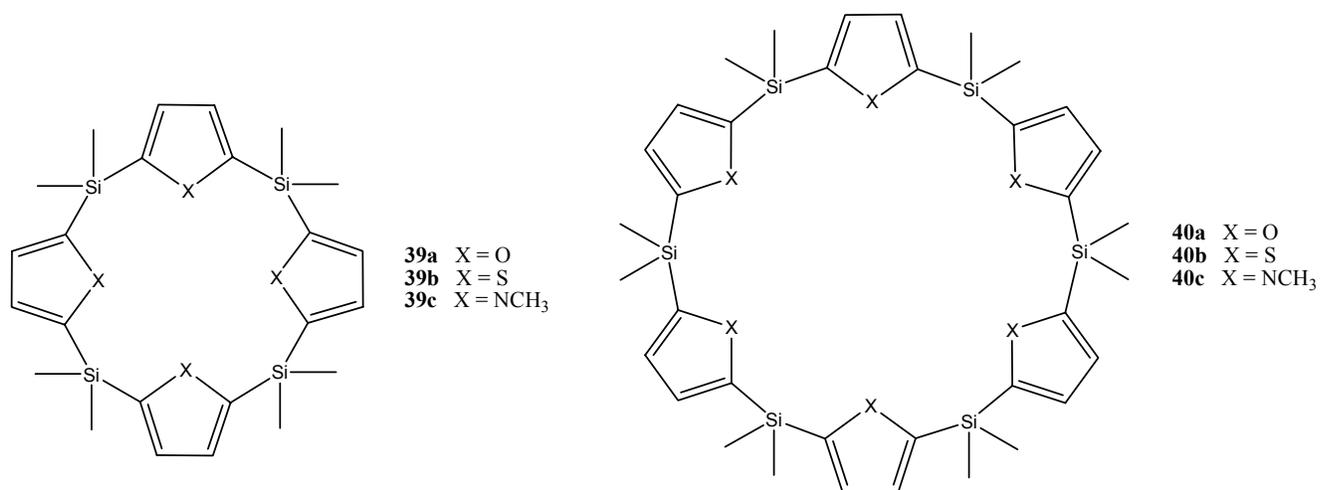


Figura 13. Macrociclos puenteados por silicio.

Estos compuestos son sólidos con altos puntos de fusión y muy solubles en disolventes orgánicos no polares. La extracción de iones metálicos con este tipo de compuestos se realizó por medio de experimentos de competencia, sin embargo, se ha encontrado que aunque extraen iones metálicos, lo hacen con una menor afinidad que los éteres corona.

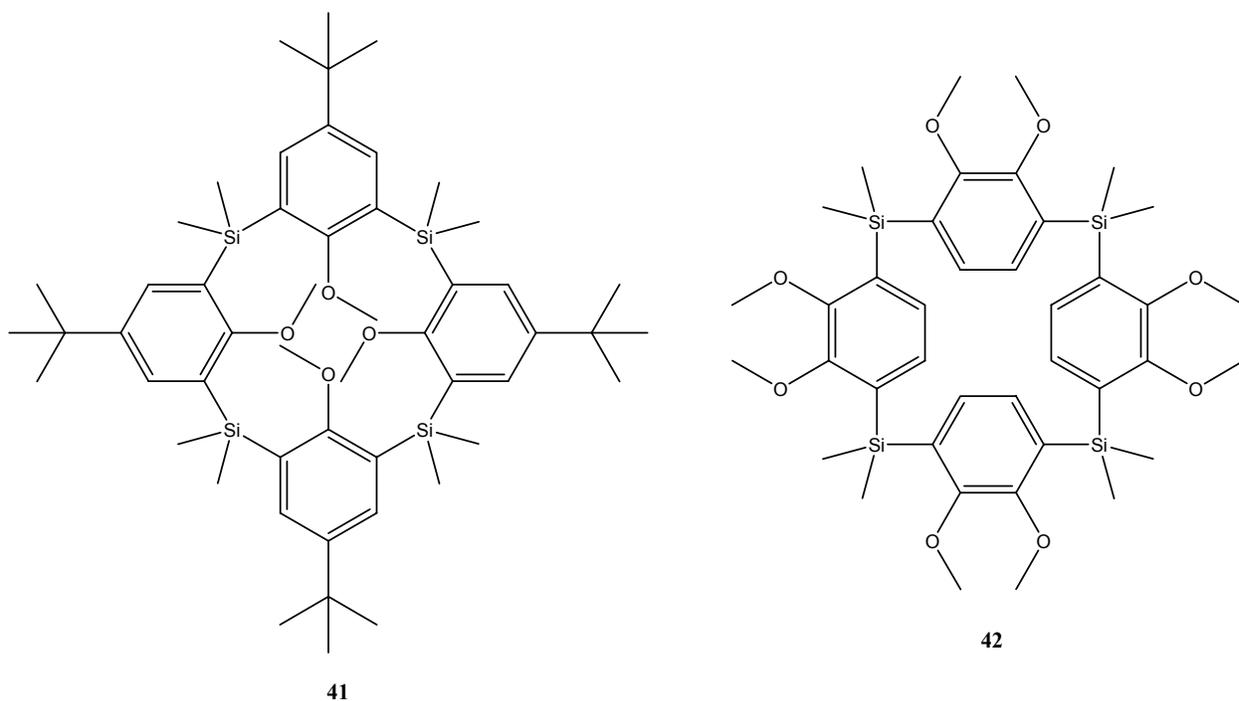


Figura 14. Silacalix[4]areno y [1.1.1.1]silaparacyclofano.

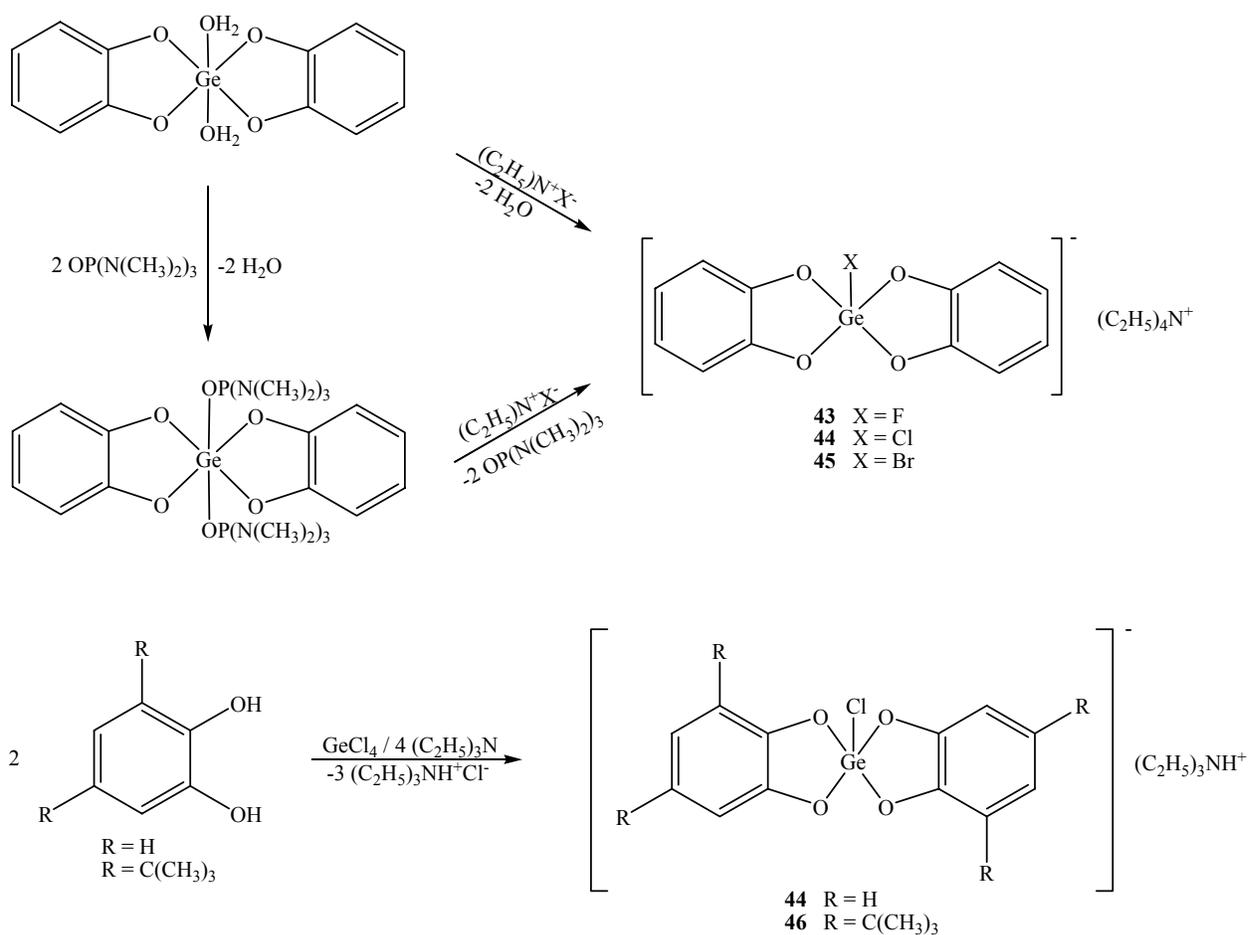
II.2. Compuestos hipervalentes de Germanio(IV)

II.2.1. Compuestos de germanio(IV) pentacoordinados

El germanio (Ge) es un elemento que se encuentra en el grupo 14 y periodo 4, de la tabla periódica; presenta dos estados de oxidación: II y IV. Este elemento puede poseer más de cuatro pares de electrones cuando ocupa la posición central de una molécula, es decir, puede presentar hipervalencia. Los compuestos de Ge(IV) pueden presentar penta-, hexa-⁶³ o inclusive heptacoordinación,⁶⁴ por lo que se conocen como compuestos hipervalentes. Las especies pentacoordinadas de Ge(IV) presentan dos tipos de geometría: bipirámide trigonal (BPT) ó pirámide de base cuadrada (PC).

En 1980, Sau *et al.* publicaron la preparación de tres compuestos y la elucidación estructural del primer compuesto de Ge(IV) de geometría de pirámide de base cuadrada.⁶⁵ Tiempo después, publicaron la obtención de otros compuestos de Ge(IV) presentando la misma geometría (**43-46**) (Esquema 15).⁶⁶ Los complejos sintetizados son compuestos espirocíclicos simétricos en donde los ligantes utilizados tienen átomos donadores idénticos.

La síntesis de complejos espirocíclicos de Ge(IV) pentacoordinados no simétricos ha sido desarrollada por Holmes *et al.* desde 1985. La geometría que prefieren adoptar estos compuestos no simétricos no es de pirámide de base cuadrada, sino de bipirámide trigonal (**47-48**) (Fig. 15),⁶⁷ observando esta tendencia en todos los compuestos estudiados.⁶⁸



Esquema 15. Compuestos espirocíclicos pentacoordinados de Ge(IV).

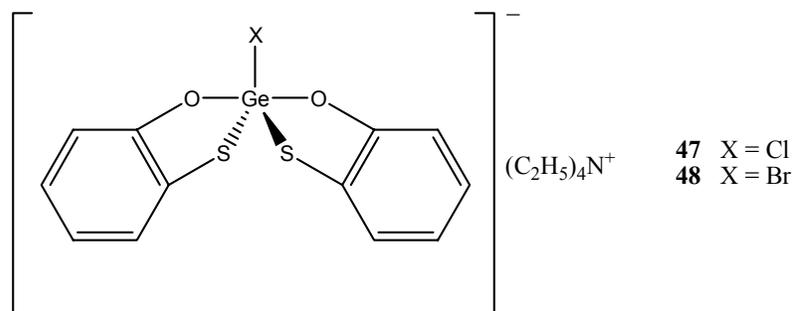
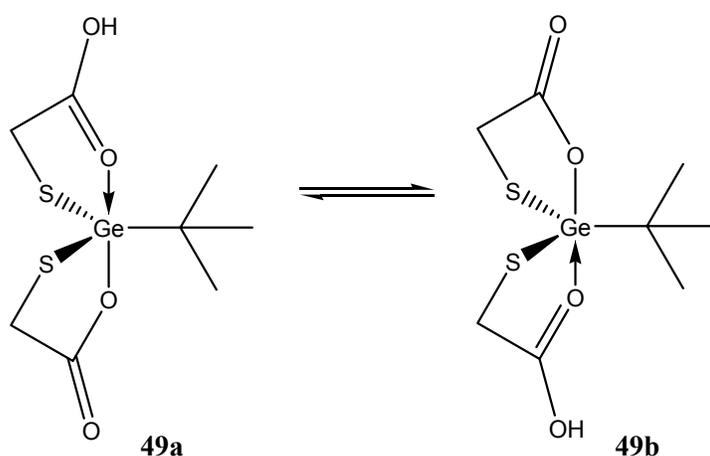


Figura 15. Compuestos espirocíclicos no simétricos pentacoordinados de Ge(IV).

Algunos de los primeros compuestos de Ge(IV) con geometría BPT fueron aductos de halogenuros de este metal con $N(CH_3)_3$ y $P(CH_3)_3$, siendo todos estos compuestos neutros y, el primero de ellos, una BPT casi ideal.^{69,70} Se han sintetizado también otros compuestos pentacoordinados de Ge(IV) donde la pentavalencia está dada por un enlace dativo $O \rightarrow Ge$ intramolecular, como el preparado por Takeuchi *et al.* (**49**).^{71a} En este caso, además de ser determinada la estructura en estado sólido, se comprobó por medio de RMN de 1H y ^{13}C que existe un equilibrio muy rápido entre dos especies pentacoordinadas semejantes en disolución (Esquema 16).



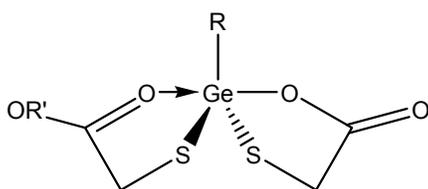
Esquema 16. Equilibrio en disolución de una especie pentacoordinada de Ge(IV).

Tiempo después, Takeuchi *et al.* sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos (**50-51**) análogos a **49** y concluyeron que, al ser los átomos de oxígeno más electronegativos que los de azufre, prefieren ocupar las posiciones apicales en una estructura de bipirámide trigonal (Fig. 16).^{71b}

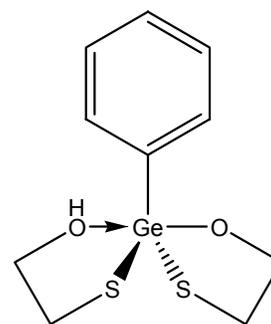
Se han sintetizado otro tipo de complejos de (Ge)IV donde también existe un enlace intramolecular que genera la pentacoordinación en el complejo. En estos casos, las

posiciones apicales también son ocupadas por átomos electronegativos (**52-53**), siendo además uno de estos núcleos el que forma el enlace de coordinación (Fig. 16).^{72,73}

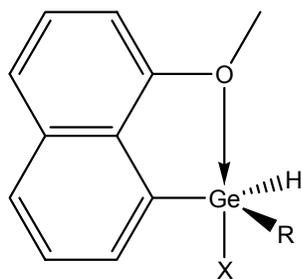
Se han publicado también algunos germocanos, en donde el enlace de coordinación se forma por la fuerte interacción 1,5 transanular a través del Ge como átomo aceptor y O, S ó Se como donador (**54-55**), esto debido a la conformación estructural que presenta este tipo de sistemas (Fig. 17).^{74,75}



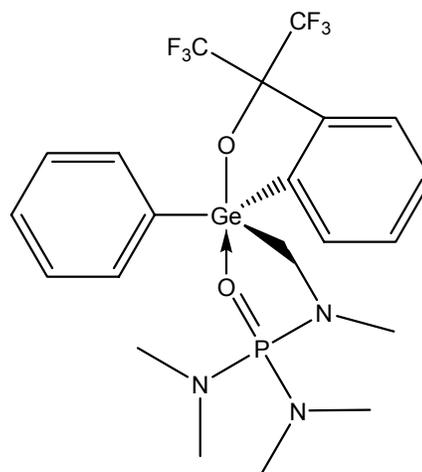
- 50a** R=C₆H₅, R'=H
50b R=C(CH₃)₃, R'=C₅H₅NH⁺
50c R=C₆H₅, R'=C₃H₅NH⁺



51

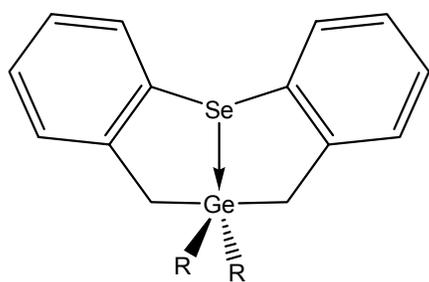


- 52a** R=H, X=OSO₂CF₃
52b R=C₆H₅, X=OSO₂CF₃
52c R=(8-OCH₃)C₁₀H₆, X=OSO₂CF₃
52d R=C₆H₅, X=I
52e R=(8-OCH₃)C₁₀H₆, X=I

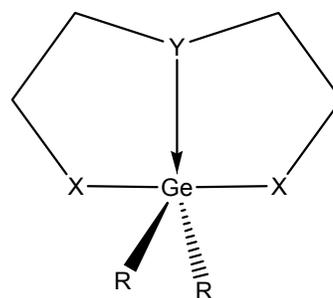


53

Figura 16. Especies pentacoordinadas de Ge(IV).



54



- 55a R=Cl, X=S, Y=O
 55b R=Cl, X=Y=S
 55c R=-S-(CH₂)₂-O-R, X=S, Y=O
 55d R=-S-(CH₂)₂-O-R, X=Y=S
 55e R=-S-(CH₂)₂-S-R, X=S, Y=O
 55f R=-S-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂S-R, X=S, Y=O
 55g R=-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂S-R, X=Y=S

Figura 17. Germocanos del tipo $[X((CH_2)_2Y)_2GeRR']$.

También existen compuestos de Ge(IV) con geometría de bipirámide trigonal que no son especies neutras, tal es el caso de algunos fluorogermanatos aniónicos,⁷⁶ así como compuestos zwitteriónicos dinucleares.⁷⁷ Se ha publicado también que el intermediario de la reacción de Peterson-Germanio es un complejo de germanio pentacoordinado aniónico.⁷⁸ Además, se han descrito complejos pentacoordinados de Ge(IV) catiónicos, llamados cationes germilo.⁷⁹

II.2.2. Compuestos con enlace de coordinación $N \rightarrow Ge$.

En la química del Ge(IV) existen compuestos pentacoordinados derivados de tris(hidroxietil)amina y bis(hidroxietil)aminas. En la mayoría de estos compuestos existe un enlace de coordinación $N \rightarrow Ge$ intramolecular. Para el primer caso, se obtienen compuestos tricíclicos llamados germatranos (**56**); para el segundo caso, los compuestos resultantes son conocidos como germocanos (**57**). En ambos casos, la geometría que adopta el compuesto es de bipirámide trigonal (Fig. 18).

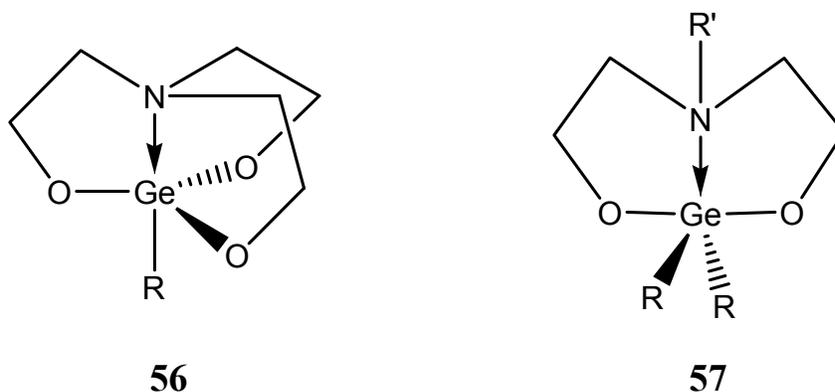
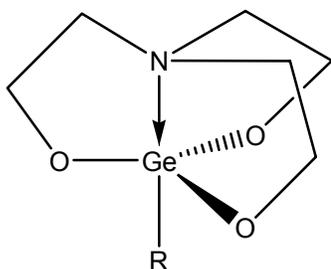


Figura 18. Conformaciones de los germatranos y germocanos.

Los germatranos son derivados de organogermanio tricíclicos de moléculas de trietilamina que están unidas a un átomo de Ge (IV) pentacoordinado. La presencia de la interacción donador-aceptor intramolecular N→Ge es la responsable de las propiedades químicas y fisicoquímicas de los germatranos. Se ha encontrado que cuando el sustituyente unido al átomo de Ge en los germatranos es un heterociclo que contiene oxígeno o azufre, estos compuestos pueden funcionar como drogas.⁸

Lukevics e Ignatovich han sintetizado un buen número de hetereilgermatranos⁸⁰ (Fig. 19), a los cuales se les ha probado su actividad biológica en el sistema locomotor (**58a-58i**) y su actividad neurotrópica (**58a-58c**, **58e-58h**, **58j-58l**, **59a-59i**). Estos germatranos mostraron una toxicidad menor que sus análogos de Si (silatranos).⁸ Adicionalmente, se determinó que los furilgermatranos **58a-58d** son menos tóxicos. Esta toxicidad disminuyó por la inserción de un carbono o un heteroátomo entre el heterociclo y el anillo germatrano. También, se observó que la actividad neurotrópica depende de la posición del sustituyente en el anillo heterocíclico.



- 58a** R = 2-furil **58b** R = 3-furil
58c R = 2-furfuril **58d** R = 5-etoxicarbonil-2-furil
58e R = 2-tienil **58f** R = 3 tienil
58g R = 5-metil-2-tienil **58h** R = 5-etil-2-tienil
58i R = 5-bromo-2-tienil **58j** R = 2-tienilmetil
58k R = 2-metil-3-tienil **58l** R = 2-etil-3-tienil

- 59a** M = Si, R¹ = R² = R³ = 2-tienil
59b M = Si, R¹ = metil, R² = R³ = 2-tienil
59c M = Si, R¹ = R² = metil, R³ = 2-tienil
59d M = Si, R¹ = R² = metil, R³ = 5-metil-2-tienil
59e M = Si, R¹ = R² = metil, R³ = 5-etil-2-tienil
59f M = Si, R¹ = R² = R³ = fenil
59g M = Si, R¹ = metil, R² = R³ = fenil
59h M = Si, R¹ = H, R² = fenil, R³ = α -naftil
59i M = Ge, R¹ = R² = R³ = fenil

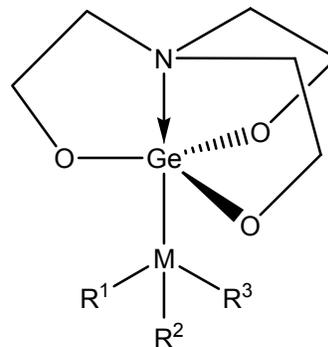


Figura 19. Germatranos que presentan actividad biológica.

Muchos compuestos pentacoordinados de Ge (IV) descritos en la literatura presentan una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, en la cual todos los átomos de oxígeno se encuentran en el plano ecuatorial, por lo que el enlace transanular N→Ge y el sustituyente se encuentran en las posiciones apicales. La distancia del enlace de coordinación N→Ge de todos los germatranos se encuentra entre 2.01 y 2.29 Å y depende de los efectos electrónicos del sustituyente enlazado al metal. Lukevics e Ignatovich observaron en dos germatranos que sintetizaron que, cuando el germatrano que tiene como sustituyente un grupo fenilo se le introduce en posición *para* un grupo electroceptor, como Br, la longitud del enlace N→Ge aumenta. Se ha demostrado también, por medio de investigaciones biológicas, que la introducción de un átomo de Br en posición *para* en el germatrano que tienen como sustituyente el anillo bencénico, disminuye su toxicidad.^{15,81} También se han sintetizado germatranos donde las cadenas alquílicas, que forman el tricyclo, son funcionalizadas, un ejemplo de ellas son las llamadas germatranonas.⁸²

Los germaciclooctanos o también llamados germocanos (Fig. 18, **57**), son una clase de compuestos de Ge sintetizados a partir de una bis(hidroxietil)amina y un halogenuro o sesquioxano de Ge(IV). Estos compuestos son análogos a los germatranos (Fig. 18, **56**), sin embargo, han sido poco estudiados. Dado su arreglo estructural, se podría esperar que este tipo de compuestos poseyeran mayor flexibilidad química y estructural en comparación con los germatranos, debido a la variabilidad de los sustituyentes tanto en el átomo de N como en el átomo de Ge, así como influencia sobre la estructura y las propiedades químicas.

Uno de los primeros reportes de este tipo de compuestos fue el hecho por Kupcě *et al.*, quienes realizaron la síntesis de varios germocanos espirocíclicos. Ellos determinaron, por medio de RMN de ^{73}Ge , que este tipo de compuestos presenta una geometría de BPT alrededor del átomo de Ge en disolución.⁸³ Tiempo después, Chiang *et al.* prepararon y caracterizaron el germocano no espirocíclico $[\text{Ge}(\text{OH})_2\{\text{HN}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\}]$ ⁸⁴ y establecieron su estructura por medio de estudios de rayos-X, observando que la geometría adoptada por el compuesto es una BPT, en donde las posiciones ecuatoriales son ocupadas por los átomos de N pertenecientes a la amina y un grupo OH, mientras que las posiciones apicales son ocupadas por el enlace transanular $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$ y el otro grupo OH.

Los derivados de sesquióxidos de Ge han generado recientemente interés en su estudio debido a la bioactividad que han demostrado; al igual que para los sesquióxidos de Ge, se ha descrito que los α -aminofosfonatos también han mostrado actividad biológica diversa. Debido a lo anterior, Chen *et al.* prepararon una serie de germocanos conteniendo ambos fragmentos en una misma unidad estructural (Fig. 20, **60**).⁸⁵ Feng *et al.* continuaron con esta investigación, obteniendo por una ruta de síntesis el mismo esqueleto de germocanos espirocíclicos preparados por Chen (Fig. 20, **61**); además describen la preparación de germocanos no espirocíclicos conteniendo el grupo fosfonilo unido directamente al átomo de nitrógeno (Fig. 20, **62**).⁸⁶

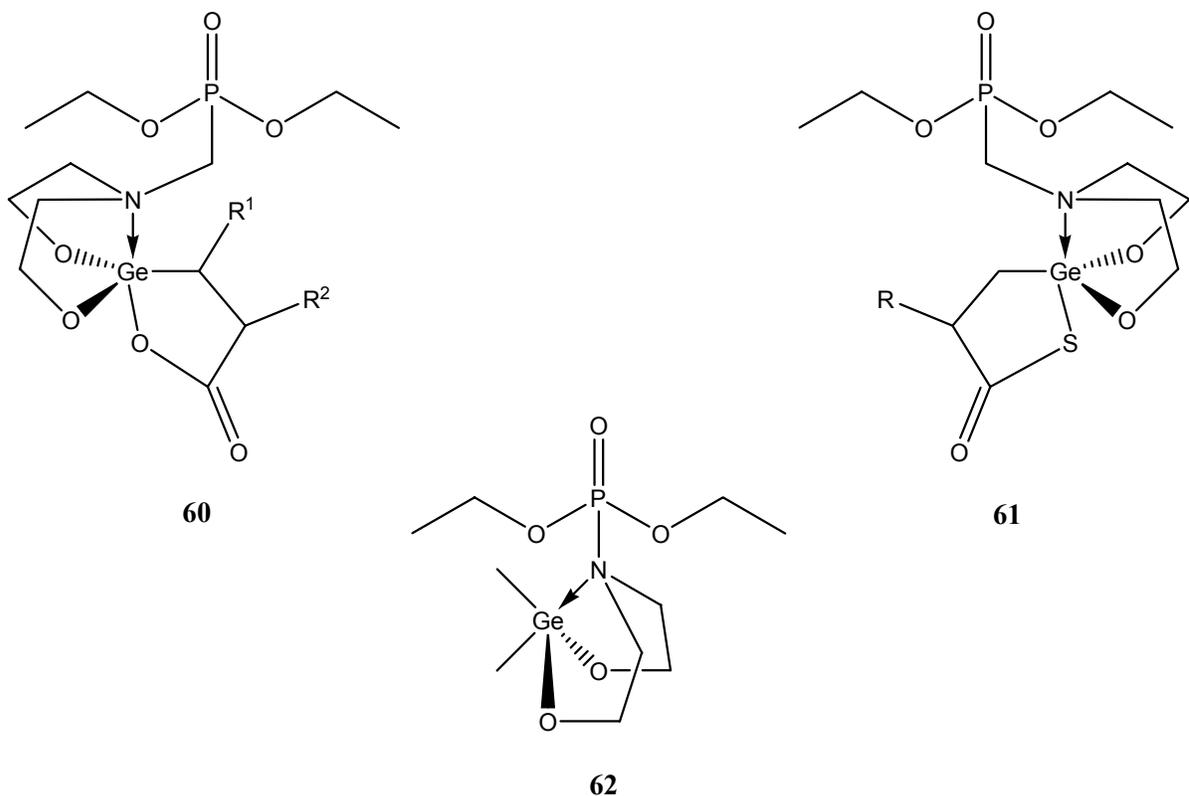


Figura 20. Germocanos espirocíclicos y no espirocíclicos pentacoordinados.

Se han descrito también germocanos triméricos, diméricos y el respectivo monómero, los cuales presentan de igual manera estructuras pentacoordinadas; éstos han sido sintetizados por cicloadición de varias dietanolaminas frente a óxidos de germanio.⁸⁷

En los trabajos descritos en la literatura sobre germocanos, se ha observado que las posiciones de los átomos de oxígeno de las dietanolaminas, ocupan posiciones ecuatoriales y, dada la voluminosidad de los sustituyentes en el átomo de Ge, éstos ocupan las posiciones ecuatorial y axial, junto con el enlace transanular $N \rightarrow Ge$.^{75,88} Sin embargo, se ha encontrado también que las posiciones de estos átomos de oxígeno también pueden ocupar posiciones apicales, ésto si los sustituyentes en el Ge son menos electronegativos que el oxígeno, como es el caso de compuestos que tienen átomos de Br como sustituyentes.⁸⁹

III. OBJETIVOS

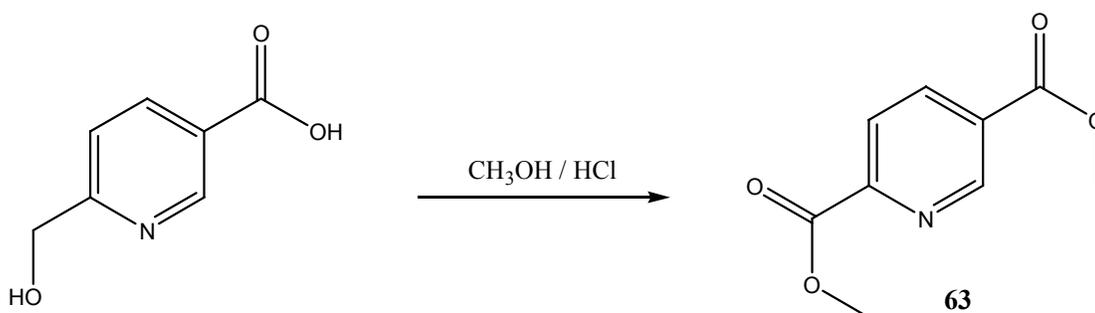
En nuestro grupo de investigación se han estudiado las reacciones de diversos derivados de piridina 2,6 disustituidas frente a organosilanos y organoestannos. Estos compuestos han presentado propiedades estructurales y citotóxicas interesantes. En continuación con nuestro interés en este campo de la química, en la presente investigación nos fijamos los siguientes objetivos.

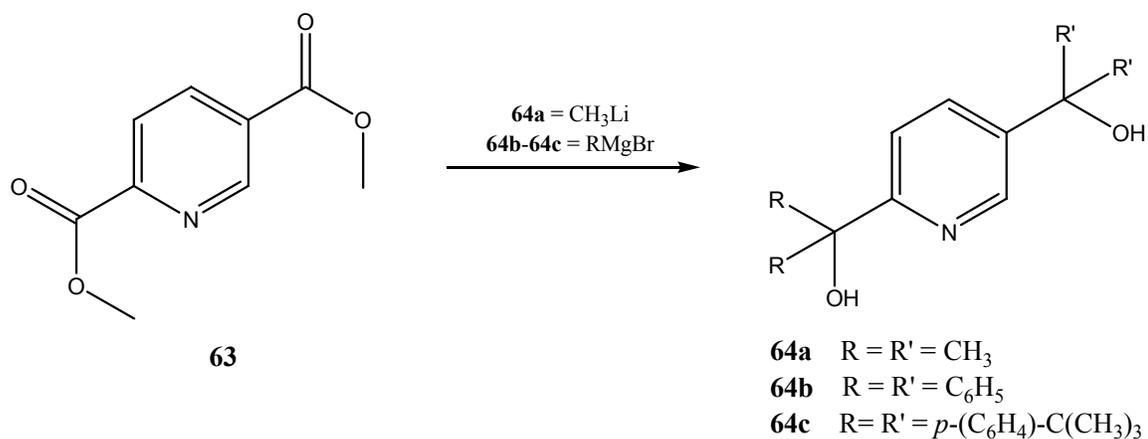
III.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compuestos de Si(IV) y Ge(IV) derivados de piridinas 2,5- y 2,6-disustituidas, respectivamente.

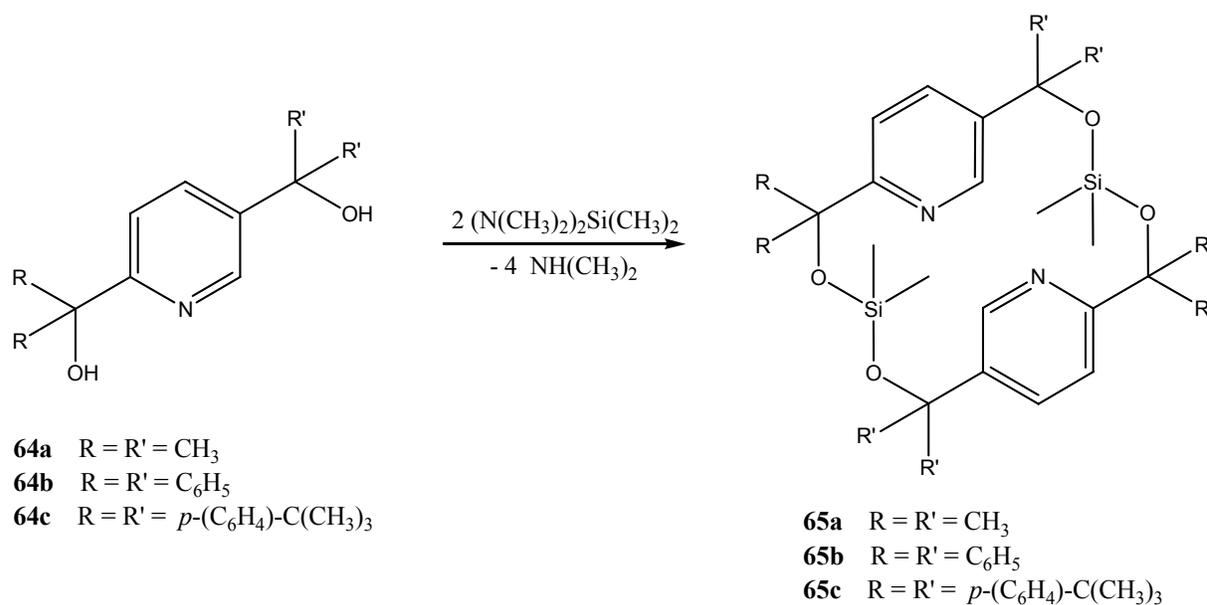
III.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar, a partir del ácido 2,5-piridindicarboxílico, ligantes piridínicos 2,5-disustituidas, con sustituyentes en los carbonos enlazados al anillo piridínico.



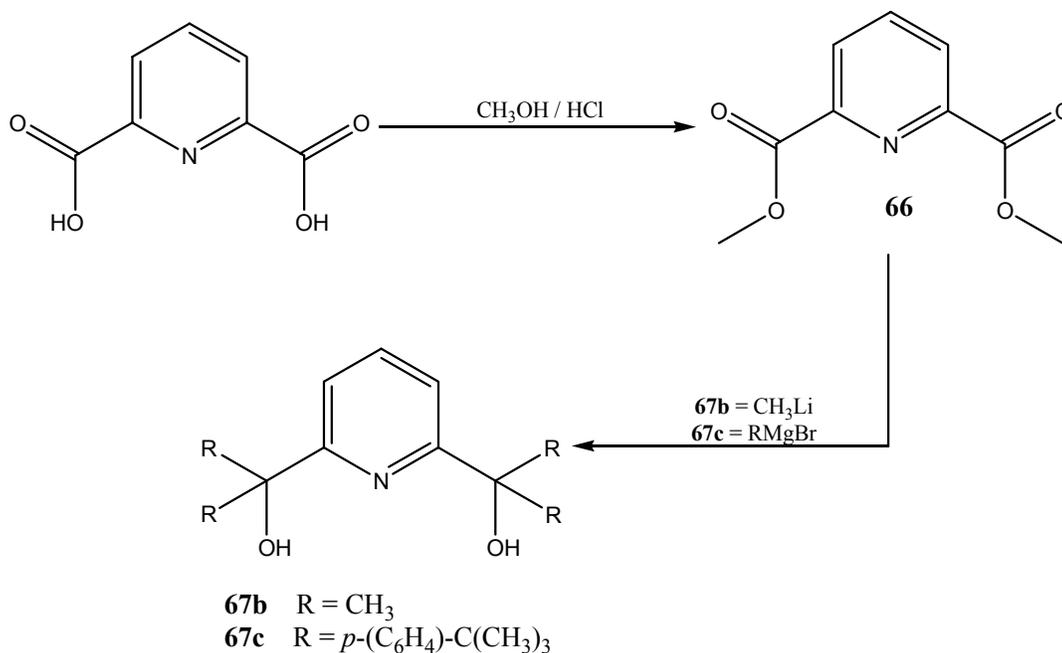


2. Obtener, a partir de los ligandos derivados de piridinas 2,5-disustituidas sintetizados, nuevos [5.5]parasilapiridinofanos conteniendo dos grupos siloxano puente en su estructura.

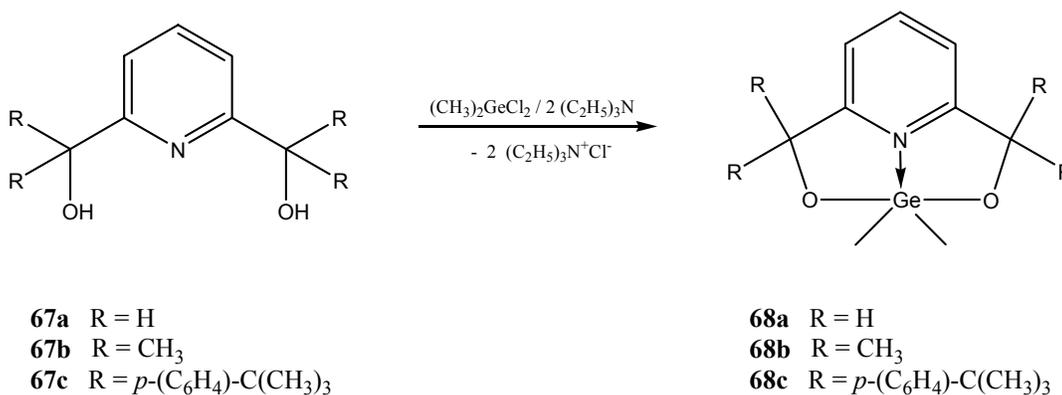


3. Analizar por medio de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si los desplazamientos químicos de los [5.5]parasilapiridinofanos obtenidos para identificar si hay un enlace de coordinación N→Si o alguna interacción entre estos átomos.

4. Preparar, a partir del ácido 2,6-piridindicarboxílico, ligantes piridínicos 2,6-disustituidas, con sustituyentes en los carbonos enlazados al anillo piridínico.



5. Sintetizar y caracterizar por diferentes técnicas espectroscópicas, a partir de los ligantes derivados de piridinas 2,6-disustituidas preparados, nuevos complejos de germanio(IV); así como realizar un estudio comparativo estructural entre estos compuestos y los compuestos análogos descritos en la literatura, que contienen Si y Sn pentacoordinados.



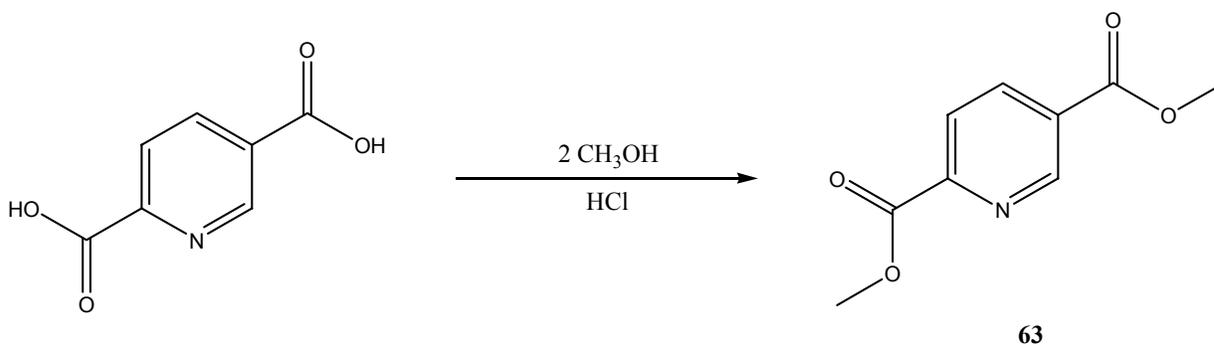
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1. Síntesis de [5.5]parasilapiridinofanos.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la reacción de varios ligantes piridínicos 2,6-disustituidos frente a diferentes organosilanos,^{53,90,91} obteniendo compuestos monoméricos pentacoordinados y algunos [5.5]parasilaciclofanos, sin embargo, la reactividad de los ligantes piridínicos 2,5 disustituidos no había sido evaluada. En ésta primera parte del capítulo se estudian y discuten los compuestos obtenidos de las reacciones de tres ligantes piridínicos 2,5-disustituidos (**64a-64c**) frente al bis(dimetilamino)dimetilsilano.

IV.1.1. Preparación de los ligantes **64a-64c**.

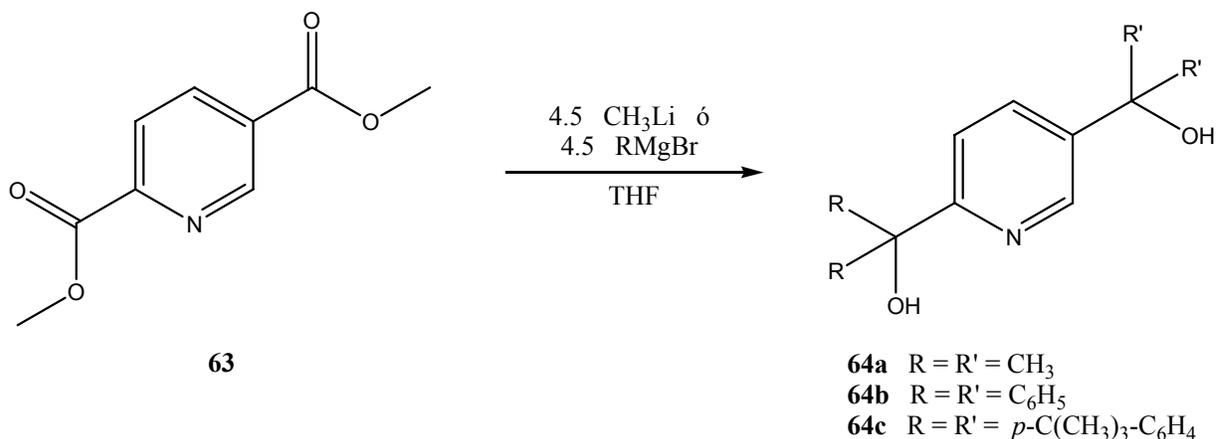
La preparación de los ligantes **64a-64c**, se llevó a cabo a partir del 2,5-bis(metoxicarbonil)piridina (**63**), el cual se obtuvo mediante la reacción de esterificación del ácido 2,5-piridindicarboxílico en metanol y en presencia de ácido clorhídrico (Esquema 17).



Esquema 17. Síntesis de 2,5-bis(metoxicarbonil)piridina.

En el espectro de RMN de ^1H de **63** aparecen dos señales simples en 3.93 y 3.97 ppm correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilo H-8 y H-10, respectivamente. El espectro también mostró una señal doble de dobles para el hidrógeno H-3 en 8.17 ppm, otra señal doble de doble para el hidrógeno H-4 con un desplazamiento de 8.42 ppm y una señal doble para el hidrógeno H-6 con un desplazamiento de 9.23 ppm. En el espectro de RMN de ^{13}C para este mismo compuesto, se pudieron apreciar todas las señales correspondientes a cada uno de los carbonos (Tabla 2).

La preparación de los ligantes **64a-64c** se llevó a cabo al hacer reaccionar al compuesto **63** con diferentes reactivos. Para la obtención del ligante **64a** se utilizó CH_3Li y para la síntesis de los ligantes **64b** y **64c** se preparó y usó el reactivo de Grignard respectivo (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis de piridinas 2,5-disustituidas.

El espectro de RMN de ^1H del ligante **64a** mostró dos señales simples para los hidrógenos H-8 y H-10 en 1.58 y 1.50 ppm, respectivamente. Se observaron también señales en 7.31, 7.83 y 8.58 ppm, correspondientes a los hidrógenos H-3, H-4 y H-6, respectivamente.

El espectro de RMN de ^1H del ligante **64b** presentó, a diferencia de **63** y de los ligantes **64a** y **64c**, señales dobles de dobles para los tres hidrógenos del anillo piridínico H-3, H-4 y H-6, las cuales presentaron un desplazamiento de 7.06 , 7.61 y 8.45 ppm respectivamente. Para este ligante, estos hidrógenos son los menos desprotegidos en comparación con los otros dos ligantes (**64a** y **64c**) .

El espectro de **64c** mostró tres señales diferentes en 7.10, 7.64 y 8.54 ppm para los hidrógenos piridínicos H-3, H-4 y H-6, respectivamente. Además se observaron dos sistemas AA'BB', el primero de ellos en 7.17 y 7.32 ppm correspondiente a los hidrógenos H-*o*' y H-*m*', mientras que el segundo aparece en 7.17 y 7.32 ppm y fue asignado a los hidrógenos H-*o* y H-*m*.

Lo observado en los espectros de RMN de ^1H sugiere que los desplazamientos de los hidrógenos piridínicos de los compuestos **64b** y **64c** son afectados por el tipo de sustituyentes, es decir, los anillos aromáticos generan una protección sobre éstos, a diferencia del compuesto **64a**, en el cual se observó que estos hidrógenos se encuentran más desprotegidos, por lo que suponemos que además del efecto electrónico hay un efecto estérico que afectan estos desplazamientos. De los tres hidrógenos del anillo piridínico, el menos protegido es el H-6. Esta desprotección es observada en los tres ligantes y asumimos que es debida a la cercanía al átomo de nitrógeno.

La Tabla 1 muestra los datos de RMN de ^1H obtenidos para el compuesto **63** y los ligantes **64a-64c**. La figura 21 muestra el espectro de RMN de ^1H para el ligante **64c**.

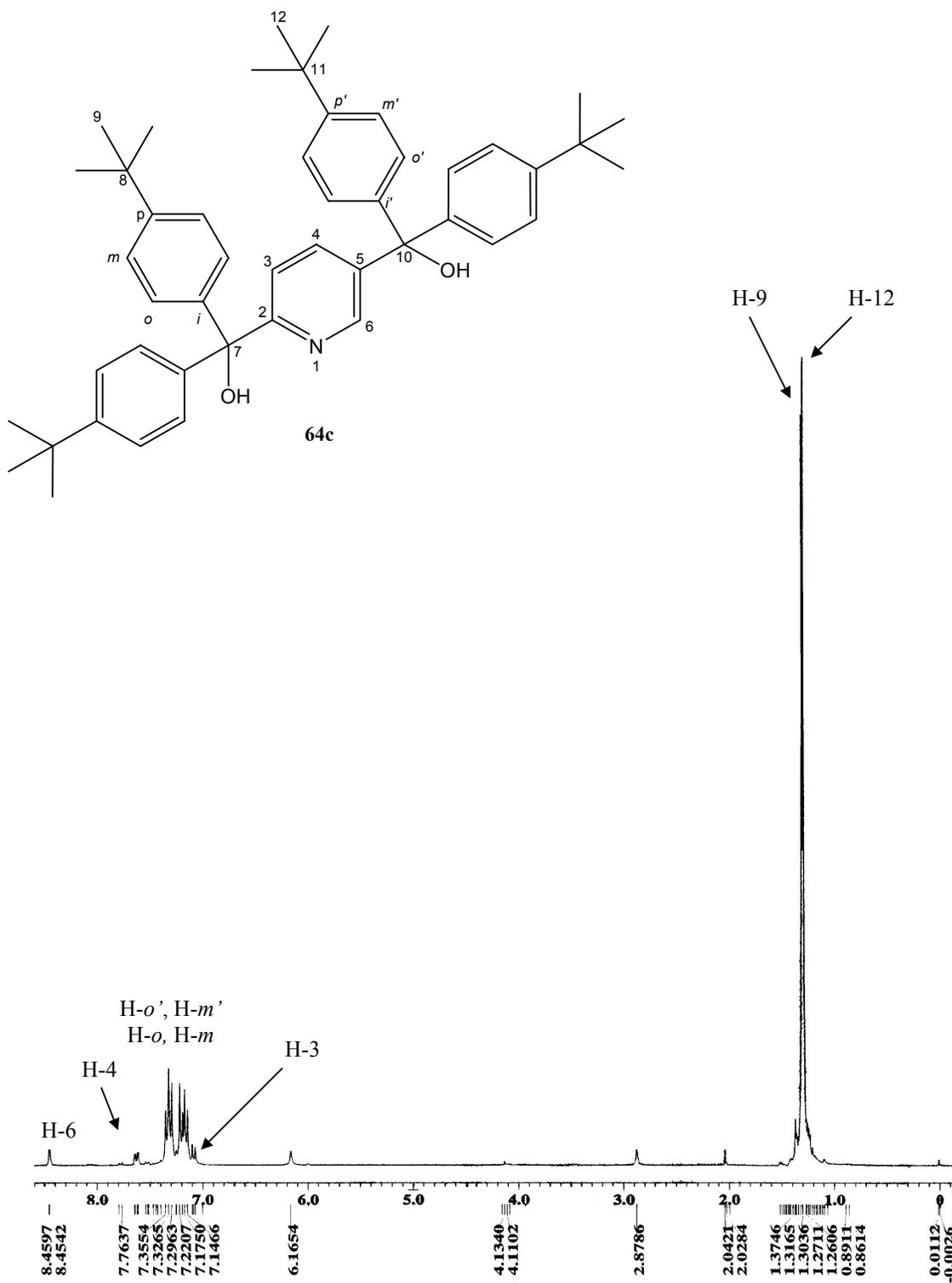


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del ligante **64c** (CDCl₃, 300 MHz).

Los datos de RMN de ^{13}C para el compuesto **63** y los ligantes **64a-64c** son detallados en la Tabla 2. Los espectros mostraron las señales para los carbonos del anillo de piridina: entre 161.7 y 164.9 ppm para el C-2; para el C-3, en el intervalo de 118.1 a 124.7 ppm; para el C-4 entre 133.7 y 138.4 ppm; el C-5 entre 128.6 y 142.5 ppm; y para el C-6 en el intervalo de 124.7 a 147.4 ppm.

Es importante resaltar la desaparición de la señal del carbono del carbonilo del grupo carboxilo (124.7 ppm, para los dos grupos) en los tres ligantes y la aparición de dos señales para los carbonos cuaternarios en sus espectros respectivos. Para el carbono C-7, las señales se observaron en el intervalo de 71.7 a 80.7 ppm, mientras que para el carbono C-n, el desplazamiento se encontró entre 71.3 a 80.6 ppm.

Para el ligante **64a** se observaron dos señales diferentes para los cuatro grupos metilo. En el espectro del ligante **64b** se observaron doce señales correspondientes a los carbonos de los grupos fenilo. En el caso del compuesto **64c** también se observaron las señales correspondientes a los carbonos de los grupos fenilo, y una señal para los cuatro grupos *tert*-butilo. En la figura 22 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C para el ligante **64c**.

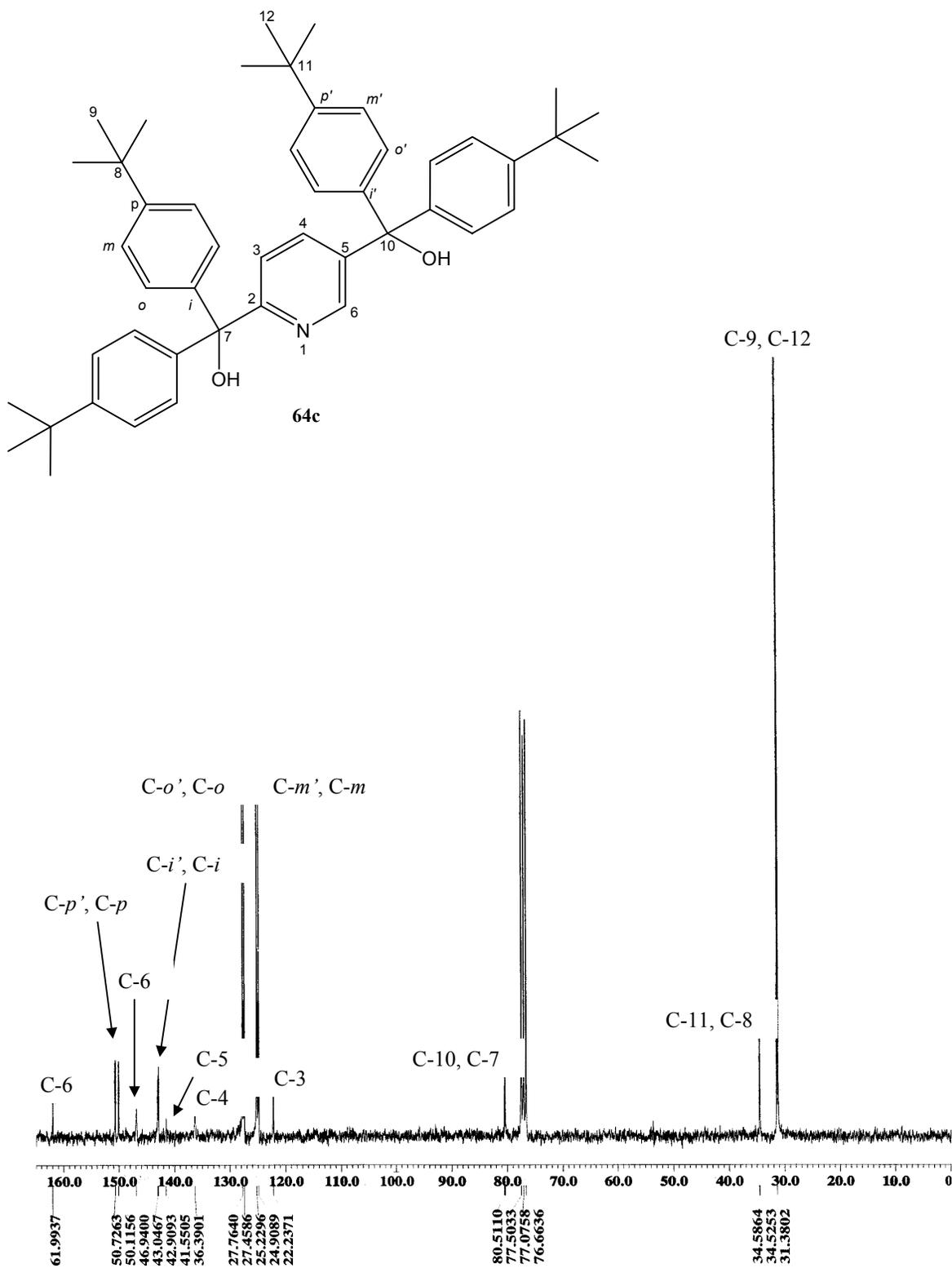


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante **64c** (CDCl_3 , 75 MHz).

El espectro de masas del compuesto **64a** mostró el ion $M^{+}-1$ de m/z 194 y el pico base de m/z de 180 que corresponde al fragmento $M^{+}-15$ que es debido a la pérdida de un grupo CH_3 . El espectro de masas del ligante **64b** mostró al ion molecular M^{+} de m/z 443 el cual correspondió también al pico base y además se observó al ion fragmento de m/z 366 que es el fragmento $M^{+}-77$ y que es debido a la pérdida de un grupo fenilo. En el caso del espectro del ligante **64c** se observó la presencia del ion fragmento $M^{+}+1$ de m/z 668 y el pico base de m/z 650 correspondiente al ion fragmento $M^{+}-18$ y que es debido a la pérdida de una molécula de H_2O .

Durante el transcurso de este trabajo de investigación se obtuvieron cristales adecuados de los compuestos **64a** y **64b** para su estudio por difracción de rayos-X. El ligante **64a** cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial P-1. El ligante **64b** cristalizó en el sistema monoclinico con grupo espacial $P 2_1/n$. Los datos de las estructuras cristalinas y de su refinamiento se encuentran en la Tabla 3. Las Tablas 4 y 5 muestran los datos de distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión o diedros para ambos ligantes (Tablas 4 y 5). Las figuras 23 y 24 muestran las perspectivas moleculares de los ligantes **64a** y **64b**, respectivamente.

Para el caso del ligante **64a** se observaron 1.5 moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica, generando por simetría la otra mitad de la molécula. En los datos de longitudes de enlace se observó que en el ligante **64a** la longitud del enlace N(1)-C(2) (1.354(2) Å) es ligeramente mayor que la del enlace N(1)-C(6) (1.363(2) Å). Para el caso del ligante **64b** estos mismos enlaces tienen valores semejantes, siendo para el enlace N(1)-C(6) de 1.332(2) Å y para el enlace N(1)-C(2) de 1.330(2) Å. Para el ligante **64a** se pudo observar que la longitud del enlace C(3)-C(7) es ligeramente más corta que la del enlace C(6)-C(10). Se observó también que las distancias C(7)-C(8) y C(7)-C(9) son un poco más cortas en comparación con las de los enlaces C(10)-C(12) y C(10)-C(11). De igual manera fue observado que el enlace C(7)-O(1) es más largo que el enlace C(10)-O(2).

Para el ligante **64b** la situación es similar. Los enlaces C(7)-C(8), C(20)-C(21) y C(20)-C(27) son muy similares, sin embargo, el enlace C(7)-C(14) es mucho más corto. Para el caso de los enlaces C-O, el enlace C(7)-O(1) mostró una distancia más corta en comparación con el enlace C(20)-O(2). Además, se pudo observar que los átomos de oxígeno O(1) y O(2) del ligante **64a** están desviados ligeramente del plano del anillo de piridina por medio de los ángulos de torsión O(1)-C(7)-C(3)-C(2) y O(1)-C(7)-C(3)-C(4) con valores de -170.54° y 9.43° para O(1), y para el O(2) a través de los ángulos de torsión O(2)-C(10)-C(6)-N(1) y O(2)-C(10)-C(6)-C(5) con valores de 172.57° y -7.5° , respectivamente. En el caso del ligante **64b**, los átomos de oxígeno también están desviados con respecto al plano del anillo de piridina. Para el oxígeno O(1) a través de los ángulos O(1)-C(7)-C(2)-N(1) y O(1)-C(7)-C(2)-C(3), la desviación es de 4.5° y -173.92° , mientras que para el O(2) la desviación con respecto a los ángulos O(2)-C(20)-C(5)-C(4) y O(2)-C(20)-C(5)-C(6) es de -142.32° y $39.2(2)^\circ$ respectivamente.

Tabla 3. Datos cristalográficos para los ligantes **64a** y **64b**.

	64a	64b
<i>Datos del compuesto</i>		
Fórmula	C ₁₁ H ₇ NO ₂	C ₃₁ H ₂₅ NO ₂
Peso molecular (g/mol)	195.26	443.52
Tamaño (mm)	0.30 x 0.16 x 0.08	0.374 x 0.168 x 0.164
Color	Incoloro	Incoloro
<i>Datos del cristal</i>		
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	P 2 ₁ /n
<i>Parámetros de celda</i>		
a (Å)	6.229(2)	9.2601(6)
b (Å)	9.894(2)	16.159(1)
c (Å)	14.417(3)	16.531(1)
α (°)	71.93(3)	90
β (°)	83.60(3)	104.511(2)
γ (°)	85.51(2)	90
Z	3	4
V (Å ³)	837.9(4)	2394.7(3)
ρ (g/cm ³)	1.161	1.230
<i>Datos de colección</i>		
Intervalo de θ para datos de colección (°)	1.49 – 25.03	1.79 – 25.39
No. de reflexiones colectadas	6910	19823
No. de reflexiones independientes (R _{int})	2963 (0.0406)	4385 (0.0405)
Datos	2963	4385
No. de parámetros	273	315
<i>Refinamiento</i>		
GOOF	0.807	1.029
Índices finales R [I>2σ(I)] (R ₁ /wR ₂)	R ₁ =0.0391, wR ₂ =0.0637	R ₁ =0.0550, wR ₂ =0.1276
Índices finales (todos los datos) (R ₁ /wR ₂)	R ₁ =0.0858 wR ₂ =0.0715	R ₁ =0.0789, wR ₂ =0.1406

Tabla 4. Parámetros de enlace selectos para el ligante **64a**.

Distancias (Å)	Molécula 1	Molécula 2		Molécula 1	Molécula 2
N(1)-C(2)	1.354(2)	1.345(12)	C(6)-C(10)	1.522(2)	1.497(12)
N(1)-C(6)	1.363(2)	1.345(11)	C(7)-C(8)	1.522(2)	1.526(11)
C(2)-C(3)	1.344(2)	1.347(12)	C(7)-C(9)	1.513(2)	1.504(11)
C(3)-C(4)	1.370(2)	1.355(12)	C(7)-O(1)	1.447(2)	1.486(11)
C(4)-C(5)	1.384(2)	1.383(12)	C(10)-C(11)	1.519(2)	1.538(10)
C(5)-C(6)	1.369(2)	1.394(12)	C(10)-C(12)	1.526(2)	1.547(11)
C(3)-C(7)	1.526(2)	1.541(12)	C(10)-O(2)	1.434(2)	1.427(11)
Ángulos (°)					
C(2)-C(3)-C(7)	118.81(2)	117.5(1)	N(1)-C(6)-C(10)	117.14(2)	118.4(9)
C(3)-C(7)-C(8)	109.80(2)	108.3(8)	C(5)-C(6)-C(10)	122.98(2)	123.8(9)
C(3)-C(7)-C(9)	110.87(2)	108.1(8)	C(6)-C(10)-C(11)	109.57(2)	107.6(6)
C(4)-C(3)-C(7)	123.52(2)	122.0(1)	C(6)-C(10)-C(12)	111.03(2)	116.2(9)
C(9)-C(7)-C(8)	11.57(2)	11.57(2)	C(11)-C(10)-C(12)	111.74(2)	108.5(9)
O(1)-C(7)-C(3)	109.99(2)	114.1(1)	O(2)-C(10)-C(6)	110.25(2)	109.8(9)
O(1)-C(7)-C(8)	109.53(2)	114.2(9)	O(2)-C(10)-C(11)	105.21(2)	99.9(8)
O(1)-C(7)-C(9)	104.97(2)	102.9(9)	O(2)-C(10)-C(12)	108.88(2)	113.4(1)
Ángulos diedros (°)					
O(1)-C(7)-C(3)-C(2)	-170.54(2)		O(2)-C(10)-C(6)-N(1)	172.57 (2)	
O(1)-C(7)-C(3)-C(4)	9.43 (2)		O(2)-C(10)-C(6)-C(5)	-7.5 (3)	

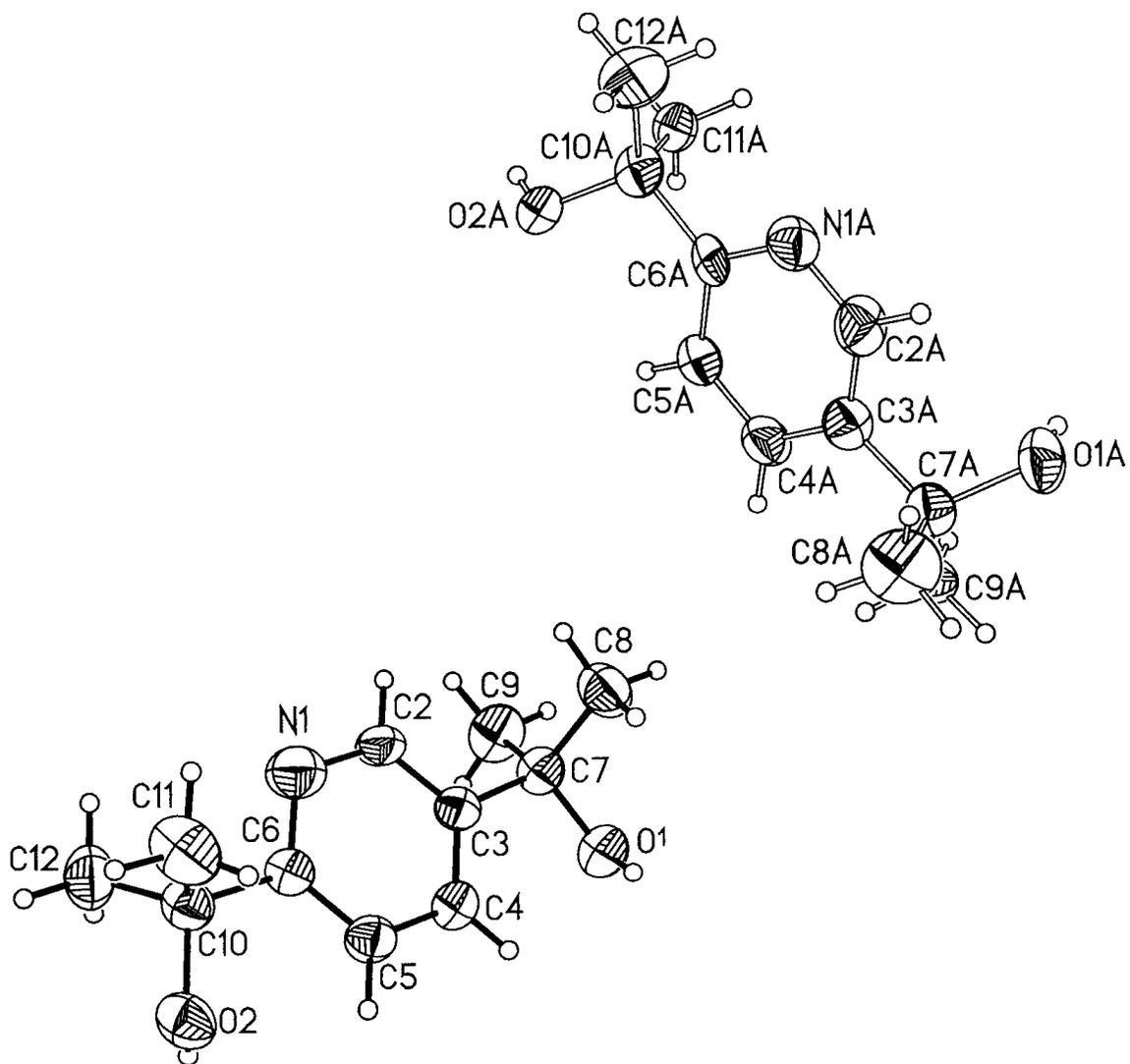


Figura 23. Perspectiva molecular de las dos moléculas presentes en la unidad asimétrica para el ligante **64a**.

Tabla 5. Parámetros de enlace selectos para el ligante **64b**.

Distancias (Å)			
N(1)-C(2)	1.330(2)	C(5)-C(20)	1.532(2)
N(1)-C(6)	1.332(2)	C(7)-C(8)	1.532(3)
C(2)-C(3)	1.374(3)	C(7)-C(14)	1.527(3)
C(3)-C(4)	1.381(3)	C(7)-O(1)	1.427(2)
C(4)-C(5)	1.375(3)	C(20)-C(21)	1.531(3)
C(5)-C(6)	1.375(3)	C(20)-C(27)	1.534(3)
C(2)-C(7)	1.541(3)	C(20)-O(2)	1.432(2)
Ángulos (°)			
C(3)-C(2)-C(7)	124.91(2)	C(4)-C(5)-C(20)	124.48(2)
N(1)-C(2)-C(7)	114.07(2)	C(6)-C(5)-C(20)	118.72(2)
C(2)-C(7)-C(8)	113.20(2)	C(5)-C(20)-C(21)	111.29(2)
C(2)-C(7)-C(14)	109.01(2)	C(5)-C(20)-C(27)	109.83(2)
C(8)-C(7)-C(14)	111.97(2)	C(21)-C(20)-C(27)	111.28(2)
O(1)-C(7)-C(2)	106.54(2)	O(2)-C(20)-C(5)	104.14(2)
O(1)-C(7)-C(8)	106.89(2)	O(2)-C(20)-C(21)	110.13(2)
O(1)-C(7)-C(14)	108.99(2)	O(2)-C(20)-C(27)	109.93(2)
Ángulos diedros (°)			
O(1)-C(7)-C(2)-N(1)	4.5(2)	O(2)-C(20)-C(5)-C(4)	-142.3(2)
O(1)-C(7)-C(2)-C(3)	-173.9(2)	O(2)-C(20)-C(5)-C(6)	39.2(2)

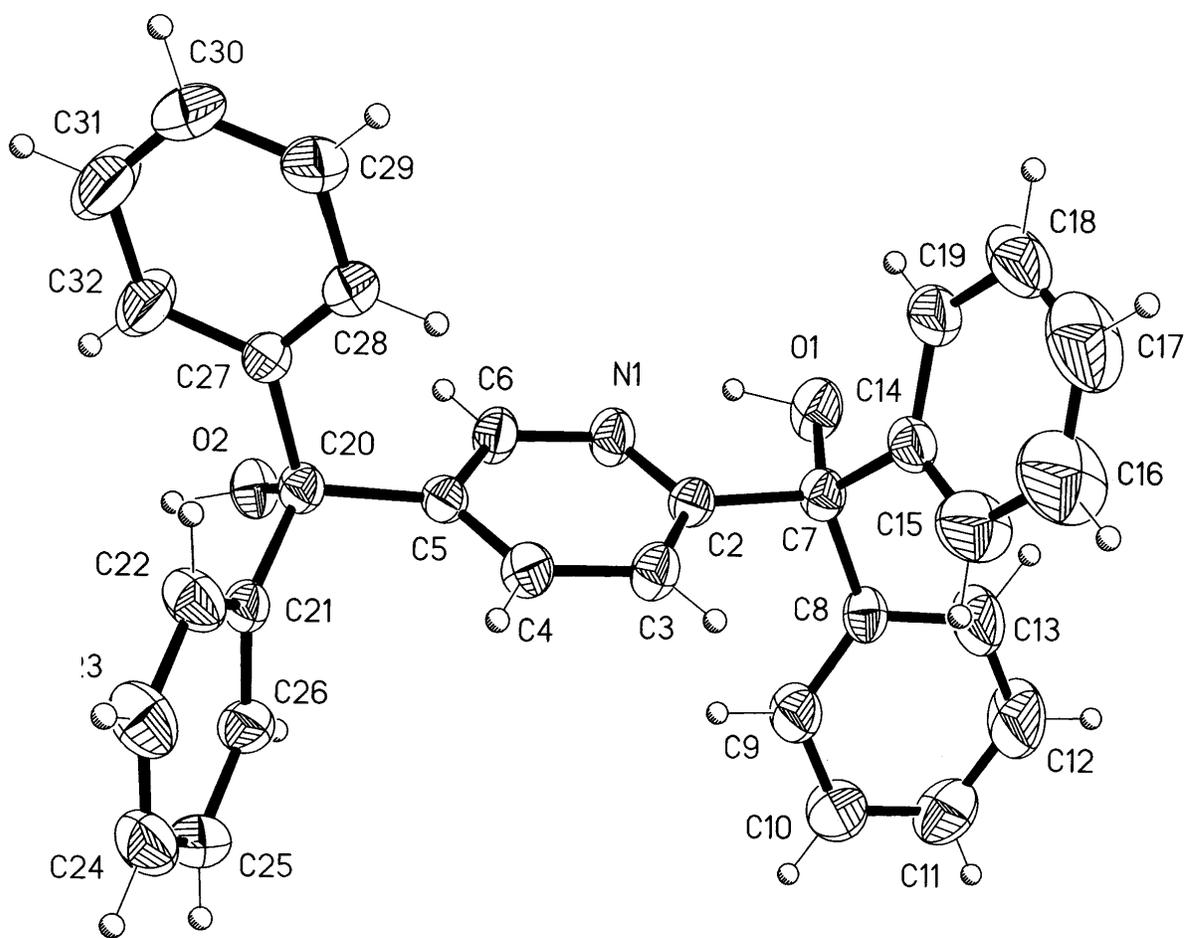
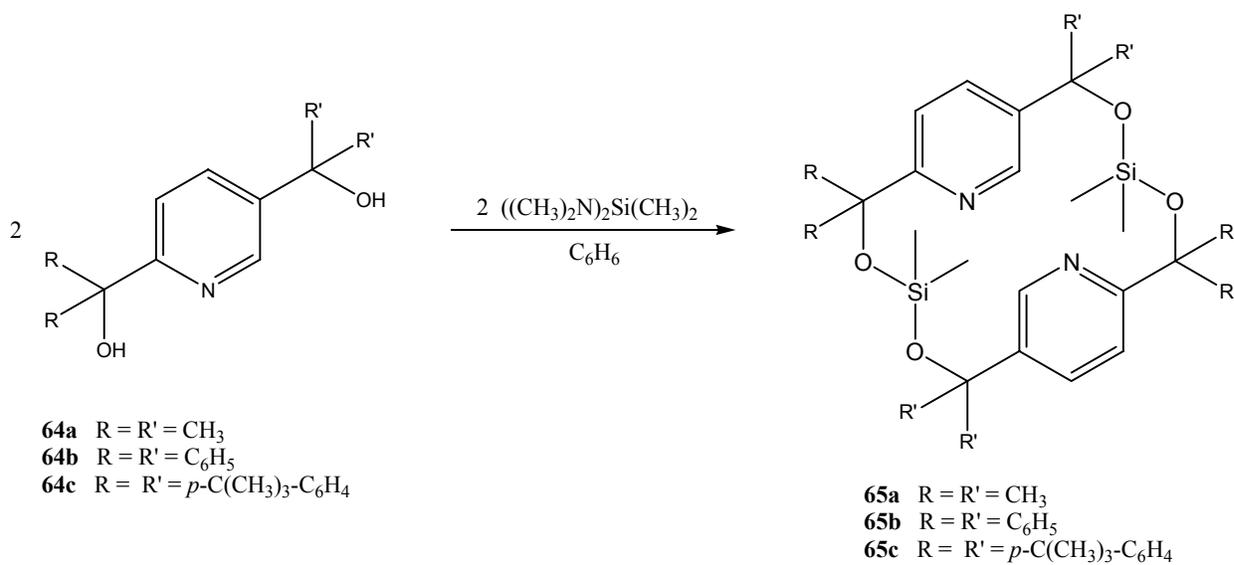


Figura 24. Estructura molecular del ligante **64b**.

IV.1.1. Síntesis de los [5.5]silaparapiridinofanos **65a-65c**.

La síntesis de los compuestos **65a-65c** se llevó a cabo por medio de la reacción entre los ligantes **64a-64c** con bis(dimetilamino)dimetilsilano en benceno durante 24 h, bajo atmósfera de N₂ (Esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de los [5.5]silaparapiridinofanos **65a-65c**.

Una de las técnicas utilizadas para caracterizar a los compuestos **65a-65c** fue la Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C y ²⁹Si. Dado que los tres piridinofanos son moléculas simétricas, sólo se observó la mitad de las señales.

En el espectro de RMN de ¹H del piridinofano **65a** aparecen señales simples con diferentes δ para cada par de grupos metilo enlazados a los carbonos C-7 y C-9 en 1.59 (H-8) y 1.51 (H-10) ppm, respectivamente. En el espectro de RMN de ¹H del piridinofano **65b** se observó una señal múltiple que integró para 40 hidrógenos, correspondientes a los ocho anillos bencénicos que se encuentran como sustituyentes. Para el piridinofano **65c**, su espectro de RMN de ¹H mostró dos señales simples en 1.30 (H-12) y 1.31 (H-9) ppm

correspondientes a los grupos *tert*-butilo, y dos sistemas AA'BB' en 7.17. y 7.32 ppm y que fueron asignados a los anillos bencénicos.

Es importante señalar que los espectros de RMN de ^1H para los compuestos **65a-65c** muestran un patrón de acoplamiento similar al de los ligantes **64a-64c**, determinando que el $\Delta\delta$ de los hidrógenos de los piridinofanos no es mayor a 0.02 ppm. De igual manera es importante resaltar que los espectros de los tres piridinofanos mostraron en la región de 0.05 a 0.08 ppm una señal simple que fue asignada a los protones del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. La integración de los espectros de RMN de ^1H mostró que esta señal integró para 12 protones, sugiriendo que la asignación atribuida es la correcta, además de que es una señal que no aparece en los espectros de los ligantes correspondientes.

Todos los desplazamientos químicos de RMN de ^1H para los tres piridinofanos **65a-65c** se muestran en la Tabla 6. En la figura 5 se muestra el espectro de RMN de ^1H para el piridinofano **65c**, así como la asignación de cada una de las señales.

En los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **65a-65c** se pudieron observar las diferentes señales para el anillo de piridina de cada uno de los piridinofanos obtenidos. La diferencia en $\Delta\delta$, al igual que en RMN de ^1H , es mínima. En los espectros de RMN de ^{13}C de los tres piridinofanos **65a-65c** obtenidos se observó una señal entre 1.1 y 1.4 ppm que no estaba presente en los espectros de los ligantes correspondientes. Para el compuesto **65a** así como para el compuesto **65c** se observó esta señal en 1.1 ppm, mientras que para el compuesto **65b** se observaron dos señales, una en 1.1 y otra en 1.4 ppm. Estas señales fueron asignadas al grupo $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ de los piridinofanos.

Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C para los piridinofanos **65a-65c** sintetizados se muestran en la Tabla 7. En la figura 6 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C para el piridinofano **65c**, así como la asignación de cada una de las señales.

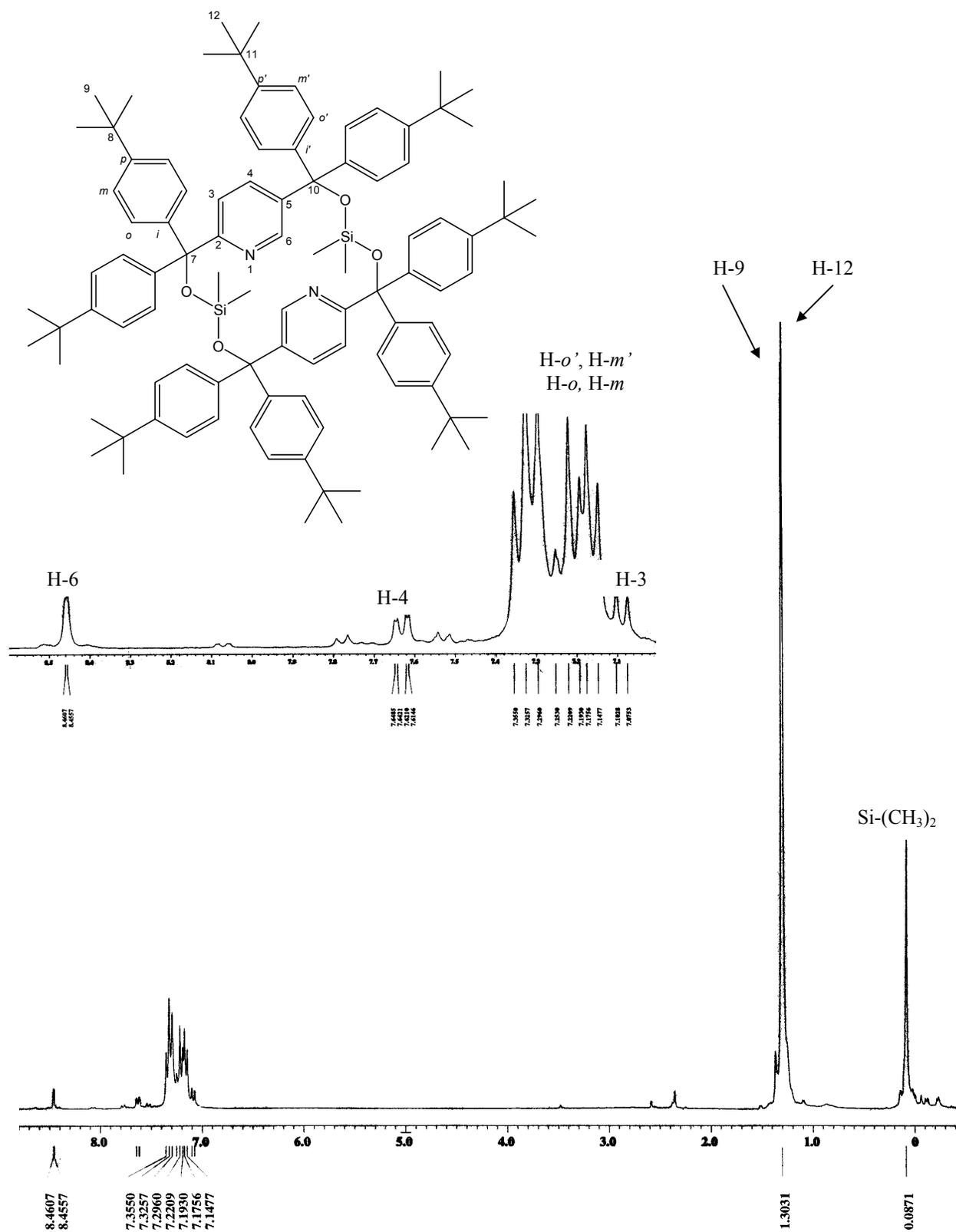
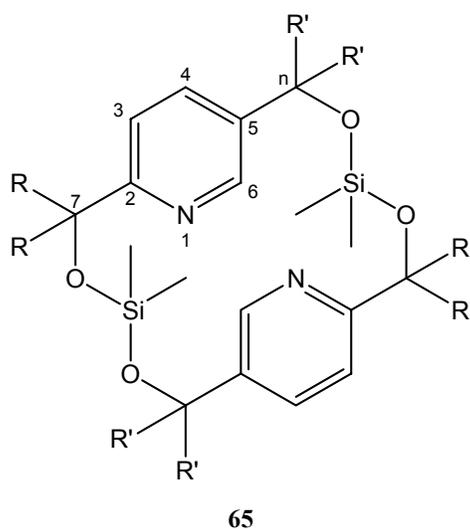


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del piridinofano **65c** (CDCl₃, 300 MHz).

También, para esta parte del trabajo de investigación se realizaron experimentos de RMN de ^{29}Si para los piridinofanos **65a-65c**. Los espectros de estos experimentos mostraron una señal entre -21.36 y -21.40 ppm cuyos desplazamientos se encuentra en la región característica para átomos de silicio tetracoordinados, por lo que podemos descartar la presencia del enlace de coordinación $\text{Si}\rightarrow\text{N}$.⁹² Los desplazamientos de ^{29}Si para estos piridinofanos se muestran en la Tabla 8. En la figura 7 se muestra el espectro de RMN de ^{29}Si para el piridinofano **65c**.

Tabla 8. Datos de RMN de ^{29}Si para los compuestos [5.5]silaparapiridinofanos (**65a-65c**), δ (ppm) en CDCl_3 .



	Si (Si-CH ₃)
65aⁱ	-21.38
65bⁱ	-21.36
65cⁱ	-21.40

i) 59.70 MHz

Los espectros de masas de los compuestos **65a** y **65b** mostraron el ion molecular con relación m/z de 502 y 998, respectivamente. El espectro del compuesto **65c** se mostró los iones con relación m/z de 1499 y 1498 correspondientes al ion M^++1 y al ion molecular, respectivamente. El haber observado en espectrometría de masas los iones moleculares de los tres compuestos, es una prueba más de que fueron obtenidos los [5.5]silaparapiridinofanos y, por tanto, que las reacciones de los 2,5-piridindioles con organosilanos producen especies diméricas y no monoméricas.

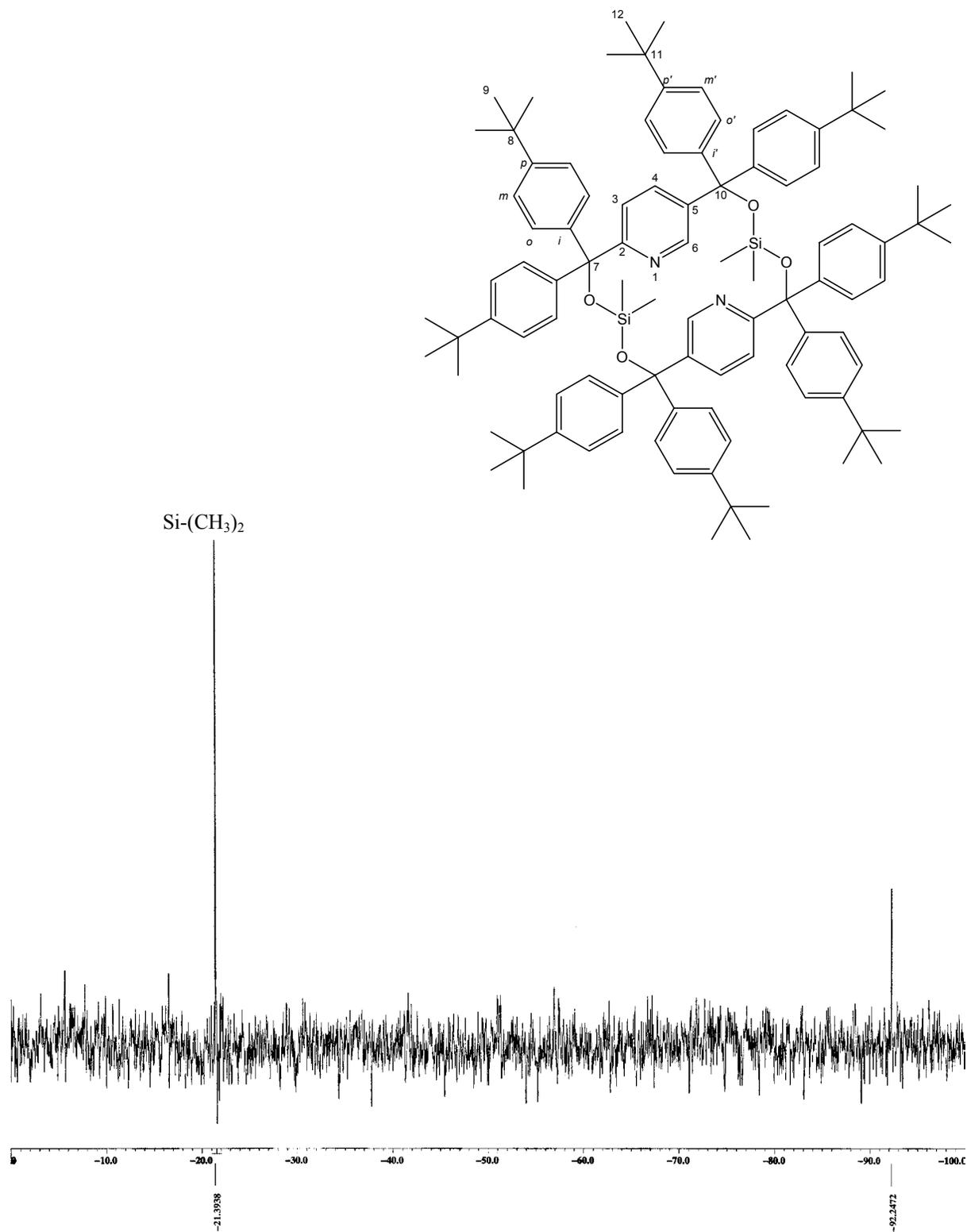


Figura 27. Espectro de RMN de ^{29}Si del piridinofano **65c** (CDCl_3 , 59.70 MHz).

En la literatura, y en particular en nuestro grupo de investigación, se ha publicado la elucidación estructural de algunos [5.5]*paraciclofanos*. En ellos se ha observado que los anillos aromáticos son paralelos uno con respecto al otro, sin embargo, no se encuentran completamente eclipsados.^{52,53,93}

En este trabajo de investigación no fue posible obtener cristales adecuados para poder realizar un estudio de difracción de rayos-X. Por lo anterior, se decidió hacer un cálculo teórico del compuesto **65a** para obtener su geometría optimizada. El cálculo se realizó utilizando el programa computacional GAUSSIAN. El método computacional usado fue el de Teoría de Funcionales de la Densidad. En particular se usó el funcional híbrido B3LYP acoplado con la base 6-31G**. Con este método, B3LYP/6-31G** se determinó la conformación de mínima energía del compuesto **65a**. Los datos obtenidos de este cálculo, entre otros fueron, las distancias y ángulos de enlace, los ángulos diedros, así como las cargas de los átomos del piridinofano. La Tabla 9 muestra algunos parámetros seleccionados obtenidos del cálculo teórico del compuesto **65a**, el cual se comparó con los silaparaciclofanos **36a** y **36b**, para tener una visión más clara del arreglo tridimensional de los compuestos obtenidos en este trabajo de investigación. En la figura 28 se muestran los ciclofanos **36a** y **36b**. En la figura 29 se muestra la geometría optimizada del compuesto **65a**, las cargas de los átomos de O, N y Si, así como las distancias de algunos enlaces selectos.

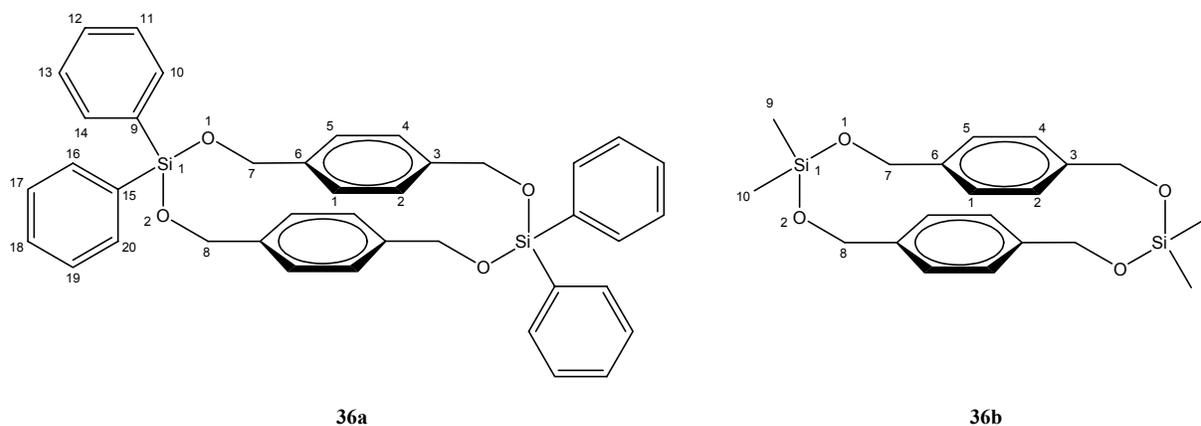


Figura 28. [5.5]*parasilaclofanos*

Tabla 9. Parámetros de enlace selectos para los compuestos **36a**, **36b** y **65a**.

Distancias (Å)	36a	36b	65a
Si(1)-O(1)	1.634(2)	1.636(2)	1.667
Si(1)-O(2)	1.634(2)	1.634(2)	1.667
Si(1)-C(9)	1.850(3)	1.843(3)	1.878
Si(1)-C(10)	-	1.836(3)	1.882
Si(1)-C(15)	1.851(3)	-	-
O(1)-C(7)	1.436(3)	1.428(3)	1.444
O(2)-C(8)	1.431(4)	1.419(3)	1.430
C(6)-C(1)	1.377(4)	1.381(3)	-
C(6)-N(1)	-	-	1.338
C(6)-C(5)	1.380(4)	1.383(3)	1.402
C(6)-C(7)	1.510(4)	1.511(3)	1.539
Si(1)-N(1)	-	-	4.229
Si(1)-N(1a)	-	-	4.667
Si(1a)-N(1)			5.489
Si(1a)-N(1a)			4.073
Ángulos (°)			
O(1)-Si(1)-O(2)	111.1(1)	111.1(1)	102.82
O(1)-Si(1)-C(9)	111.2(1)	104.8(1)	110.86
O(2)-Si(1)-C(9)	106.6(1)	110.7(1)	105.95
O(1)-Si(1)-C(10)	-	112.5(1)	111.94
C(9)-Si(1)-C(10)	-	113.3(1)	111.24
O(1)-Si(1)-C(15)	104.5(1)	-	-
C(9)-Si(1)-C(15)	113.2(1)	-	-
C(7)-O(1)-Si(1)	124.8(2)	126.7(1)	132.86
C(8)-O(2)-Si(1)	119.7(2)	125.1(2)	136.60

Del cálculo realizado, se observa que las distancias de enlace así como los ángulos de enlace del compuesto **65a** son muy semejantes a aquellos de los silaciclofanos **36a** y **36b**. La variación más importante se observa en los ángulos C(7)-O(1)-Si(1) y C(8)-O(2)-Si(1), que seguramente es debida a la sustitución que existe en estos carbonos.

Se sabe que la suma de los radios de van der Waals del enlace N-Si es de 3.65 Å.⁹⁴ Del cálculo también se pudo determinar que la distancia entre los átomos de silicio y los átomos de nitrógeno es mayor que la suma de los radios de van der Waals, por lo que se puede descartar la presencia de un enlace de coordinación, por lo tanto, los átomos de silicio son tetracoordinados. La geometría optimizada mostró que la conformación del compuesto **65a** difiere de los compuestos **36a** y **36b**: el piridinofano obtenido no tiene a los anillos aromáticos paralelos uno con respecto al otro lo cual explica la ausencia de la interacción N-Si. Esto puede ser debido a la presencia del átomo de nitrógeno en el anillo aromático

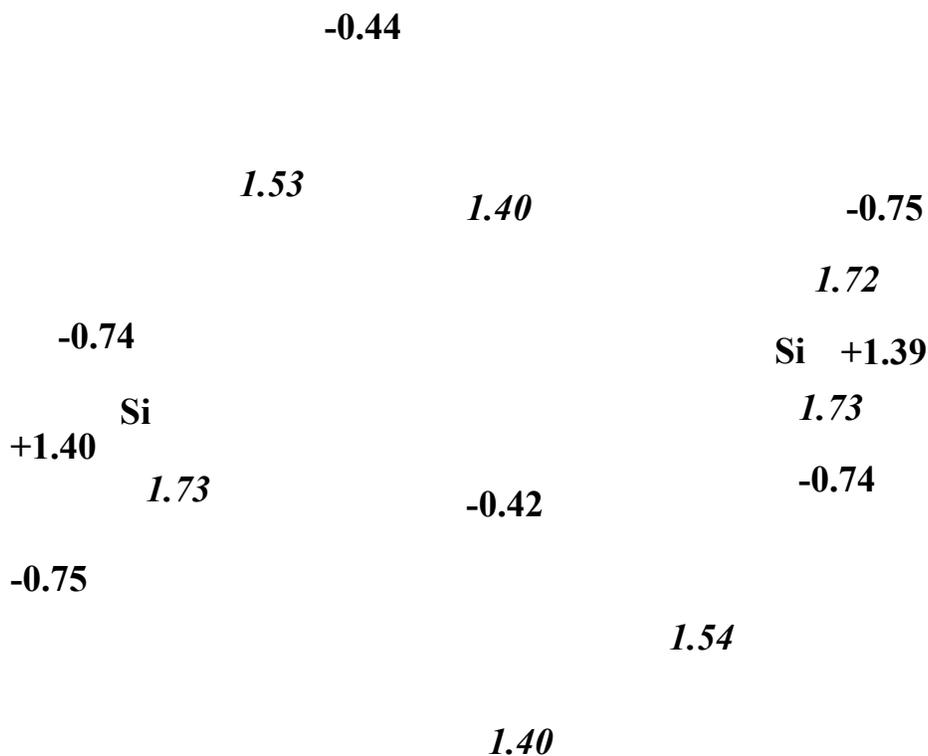


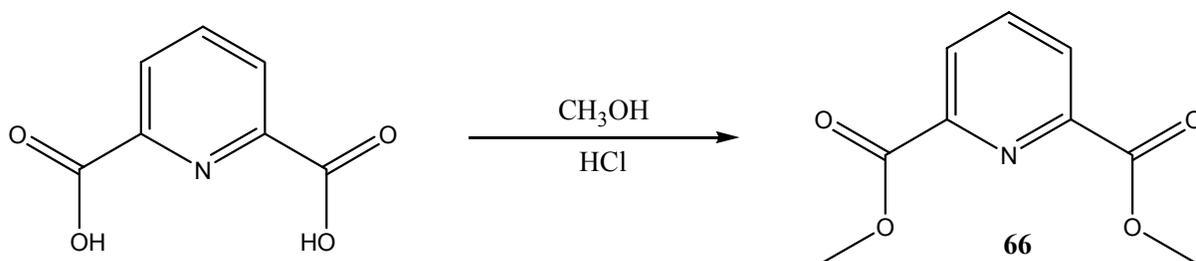
Figura 29. Estructura del piridinofano **65a**, obtenida por medio de un cálculo teórico, utilizando el método B3LYP/6-31G**.

IV.2. Síntesis de germocinas pentacoordinadas.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la reacción de varios ligandos piridínicos 2,6-disustituidos frente a diferentes organosilanos^{53,90,91} y organoestannanos,⁹⁵ sin embargo, la reactividad de estos ligandos frente a organogermanos no se había estudiado. Debido a que se han encontrado algunas propiedades estructurales interesantes en los complejos de Si y Sn estudiados, en esta parte del trabajo se describen los resultados obtenidos de la reacción entre ligandos piridínicos 2,6-disustituidos frente al diclorodimetilgermanio.

IV.2.1. Preparación de los ligandos **67b-67c**.

Para sintetizar los ligandos **67b-67c**, primero fue preparado el 2,6-dimetilcarboxilato de piridina (**66**), que es el compuesto utilizado como materia prima. Este compuesto se obtuvo mediante la reacción de esterificación del ácido 2,6-piridindicarboxílico utilizando metanol y ácido clorhídrico (Esquema 20).

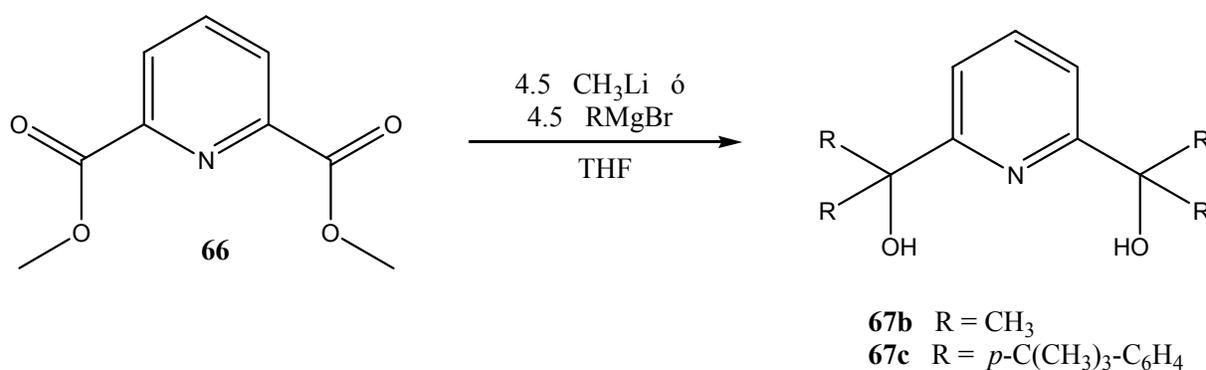


Esquema 20. Síntesis de 2,6-bis(metoxicarbonil)piridina.

El espectro de RMN de ¹H para **66** mostró una señal simple en 3.98 ppm y fue asignada a los hidrógenos de los grupos metilo del éster (H-6). El espectro también mostró una señal doble para H-3 a 8.28 ppm y además una señal triple para H-4 con un

desplazamiento de 8.00 ppm. Los desplazamientos de RMN de ^{13}C para este compuesto, se muestran en la Tabla 10.

La obtención de los ligantes **67b-67c**, se llevó a cabo siguiendo las rutas de síntesis descritas en la literatura. En todos los casos la materia prima utilizada fue el compuesto **66**. Para la obtención del ligante **67b** fue utilizado CH_3Li ^{95,96} y en el caso del ligantes **67c** el reactivo de Grignard del bromuro de arilo respectivo^{53,95,96} (Esquema 21). El ligante **67a** es un producto comercial y no se realizó caracterización previa.

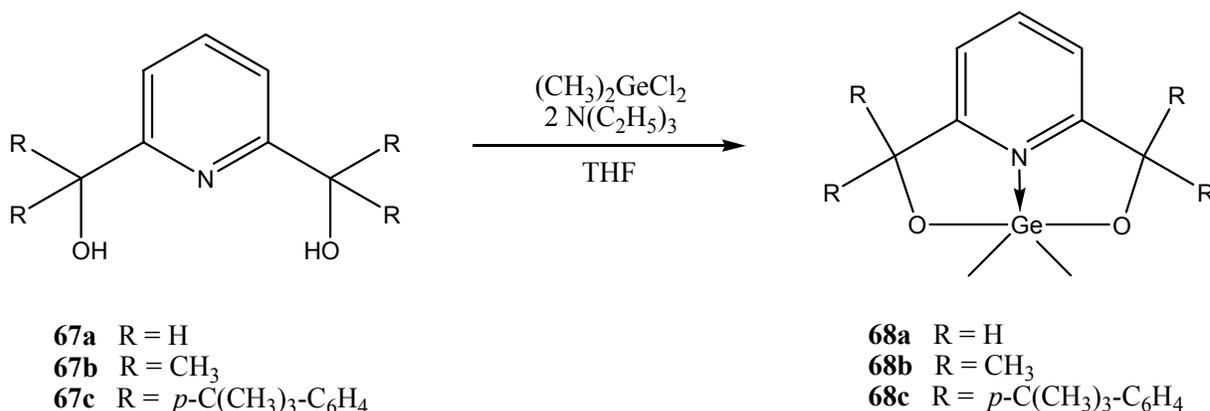


Esquema 21. Síntesis de piridinas 2,6-disustituidas.

Los desplazamientos químicos observados en los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C para los ligantes **67b** y **67c**, fueron semejantes a los descritos en la literatura. Estos desplazamientos se muestran en las Tablas 10 y 11.

IV.2.2. Síntesis de las germocinas **68a-68c**.

La preparación de los compuestos **68a-68c** se realizó mediante la reacción entre los ligantes **67a-67c**, dicloruro de dimetilgermanio y trietilamina en cantidad equimolar en THF anhidro durante 24 h, bajo atmósfera de N₂ (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis de los piridindioles 2,6-disustituidos.

Los compuestos **68a-68c** fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C. Ya que las tres germocinas son moléculas simétricas, sólo se observó la mitad de las señales.

El espectro de RMN de ¹H de la germocina **68a** mostró dos señales simples, la primera de ellas en 0.61 ppm y corresponde a los hidrógenos de los grupos metilo enlazados al átomo de germanio; la segunda señal apareció en 4.76 ppm y pertenece a H-5. Se observan además una señal doble en 7.20 ppm y una señal triple en 7.68 ppm y corresponden a H-3 y H-4, respectivamente.

El espectro de RMN de ¹H del compuesto **68b** mostró una señal en 0.49 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo Ge(CH₃)₂. La señal en 1.41 ppm fue asignada a

los H-5. También se observó una señal doble en 7.45 ppm atribuida a H-3, así como una señal triple en 7.71 ppm correspondiente a H-4. Existe un $\Delta\delta$ para H-6 de 0.14 ppm a frecuencias bajas del germoxano **68b** con respecto al ligante **67b**, lo cual una ligera protección de estos hidrógenos.

Para el compuesto **68c** las señales de RMN de ^1H correspondientes para los hidrógenos piridínicos aparecieron en 7.05 ppm para H-3 como una señal doble y en 7.57 ppm para H-4 como una señal triple. Además, se observó sólo un $\Delta\delta$ para el hidrógeno H-3 del compuesto **68c** con respecto al ligante **67c** de 0.5 ppm. También, esta germocina presentó una señal en 0.62 ppm y fue asignada a los hidrógenos de los metilos enlazados al germanio.

Todos los desplazamientos químicos de RMN de ^1H para las tres germocinas obtenidas **68a-68c** se muestran en la Tabla 12. En la figura 30 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **68c**.

En los espectros de RMN de ^{13}C se pudieron observar las diferentes señales para el anillo de piridina de cada uno de los germoxanos. Para el compuesto **68b** los $\Delta\delta$ de los carbonos C-2, C-3, C-4 y C-5 fueron de 5.9; 2.4, 0.4 y 2.9 ppm; respectivamente, todos estos $\Delta\delta$ con respecto al ligante **67b**.

Para la germocina **68c** los $\Delta\delta$ observados para el C-2, C-3 y el C-4, fueron todos ellos de 0.1 ppm con respecto al ligante **67c**. Por otro lado, los que sí presentaron cierta protección o desprotección en el desplazamiento fueron los carbonos de los anillos aromáticos.

Pese a la poca diferencia en $\Delta\delta$ que presentaron los compuestos **68a-68c** con respecto a sus ligantes correspondientes, en los tres hay una señal en 4.5 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C , lo que indica la presencia de un grupo alifático. En este caso, para los tres compuestos la señal es asignada a los carbonos del grupo $\text{Ge}-(\text{CH}_3)_2$.

Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C de las germocinas obtenidas se muestran en la Tabla 13. En la figura 31 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **68c**.

El espectro de masas para el compuesto **68a** mostró al ión con relación m/z de 224 correspondiente al fragmento M^+-15 y que representa la pérdida de un grupo metilo. El fragmento con relación m/z de 138 es el pico base y corresponde a la pérdida del fragmento $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$. Además, el pico con un m/z de 120 se propuso para la pérdida de una molécula de H_2O junto con el fragmento $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$. Para el compuesto **68b**, se observó al ion con relación m/z de 295 que fue identificado como el fragmento M^+-15 y que se atribuyó a la pérdida de un grupo metilo. Así también fue observado el ion con m/z de 195, el cual puede representar la pérdida del grupo $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2$. Además, el fragmento con relación m/z de 180 se atribuyó a la pérdida del grupo $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2$ más una molécula de agua.

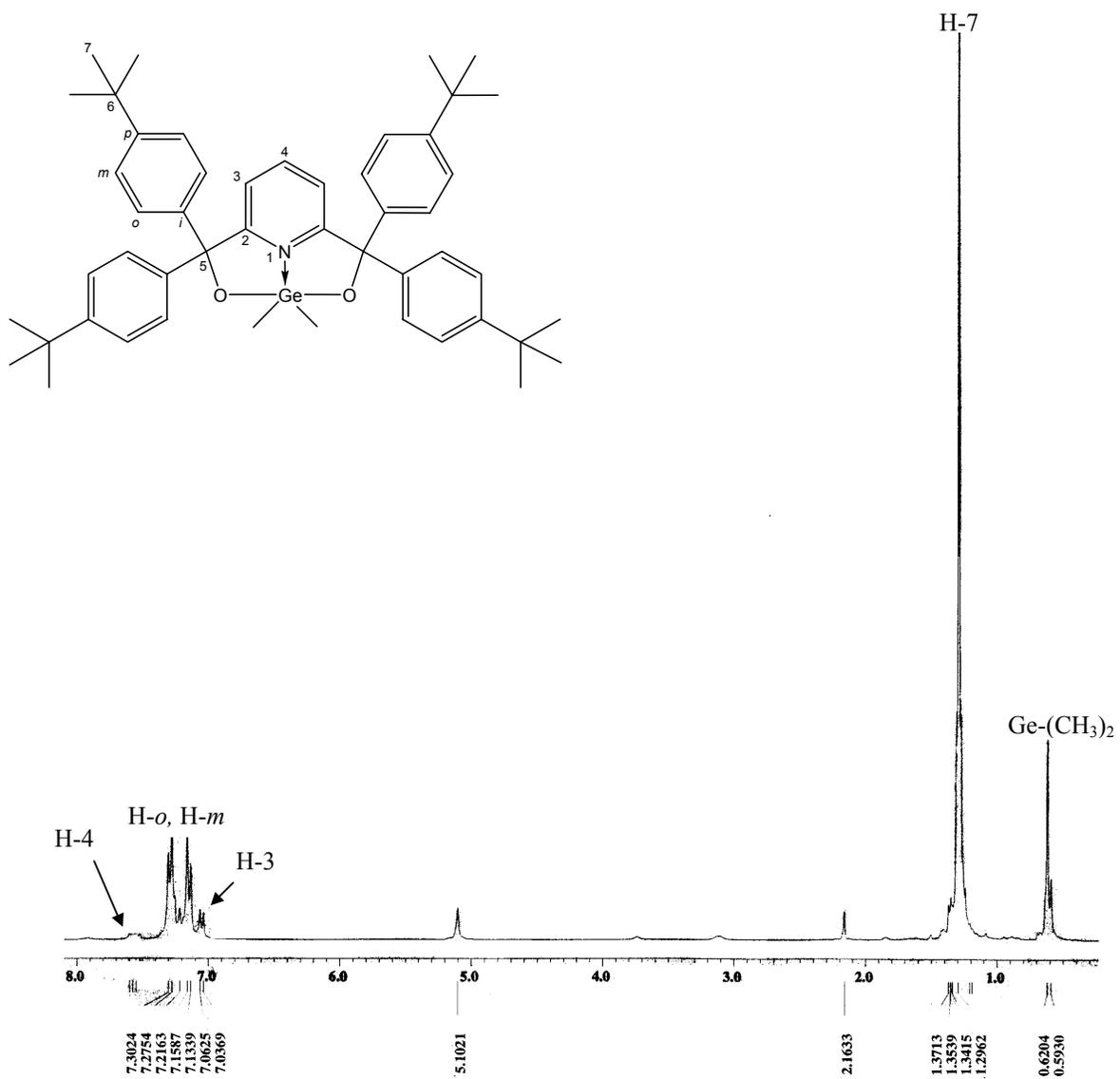


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H del germoxano **68c** (CDCl_3 , 300 MHz).

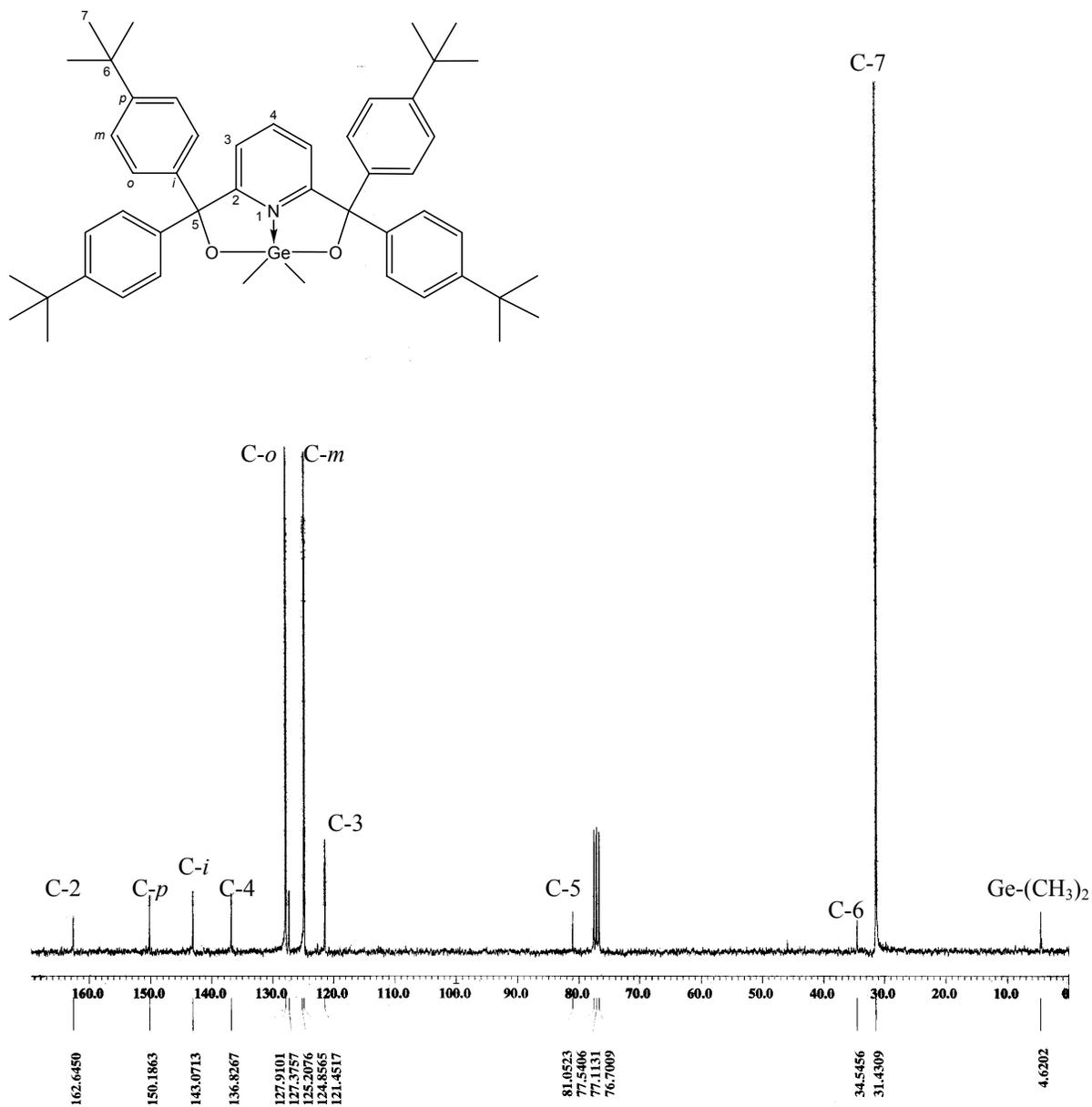
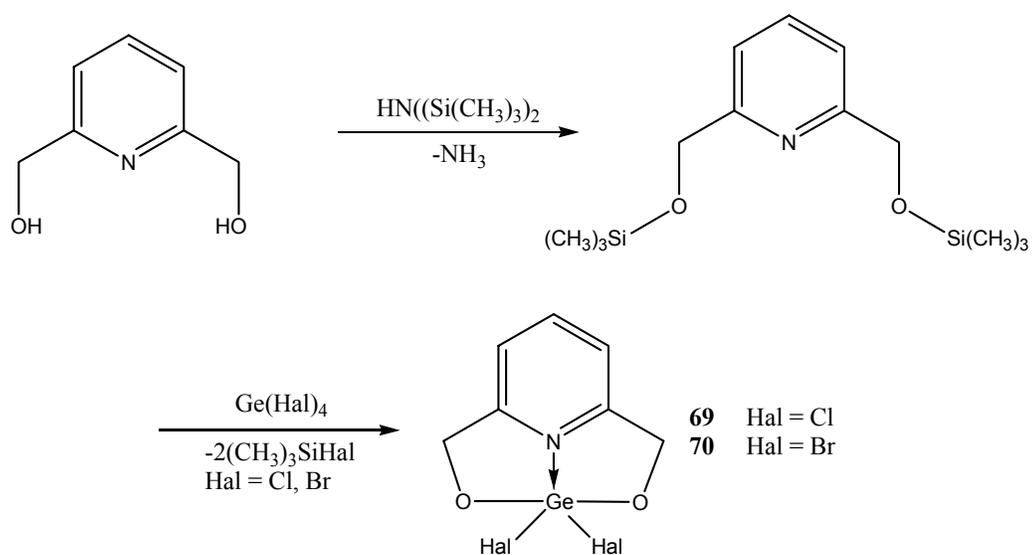


Figura 31. Espectro de RMN de ^{13}C del germoxano **68c** (CDCl_3 , 75 MHz).

Durante el transcurso de nuestra investigación, Churakov *et al.* publicaron la síntesis de compuestos de germanio análogos a los que se presentan en este trabajo (Esquema 23, **69-70**). Los compuestos que ellos sintetizaron tienen átomos de Cl ó Br enlazados al átomo de germanio.⁹⁷ Al igual que ellos, nosotros no pudimos obtener estructuras cristalinas adecuadas para realizar un estudio de difracción de rayos X. Sin embargo, el grupo de Churakov realizó un estudio teórico por el método de funcionales de la densidad, obteniendo como resultado que los compuestos de germanio adoptan una geometría pentacoordinada tipo BPT.



Esquema 23. Síntesis de compuestos de germanio derivados de 2,6–dimetanolpiridina.

En nuestro grupo de investigación también se han sintetizado los compuestos pentacoordinados de Si y Sn análogos a las germocinas descritas en este trabajo de investigación (Fig. 32).^{53,95,96} Nuestro grupo de investigación ha encontrado que el $\Delta\delta$ en RMN de ^{13}C para los carbonos del anillo de piridina de los compuestos de Si y Sn análogos a las germocinas descritas es de aproximadamente 3 ppm a frecuencias bajas. Este cambio en desplazamiento fue atribuido a la presencia del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{E}$ (siendo E Si o Sn).

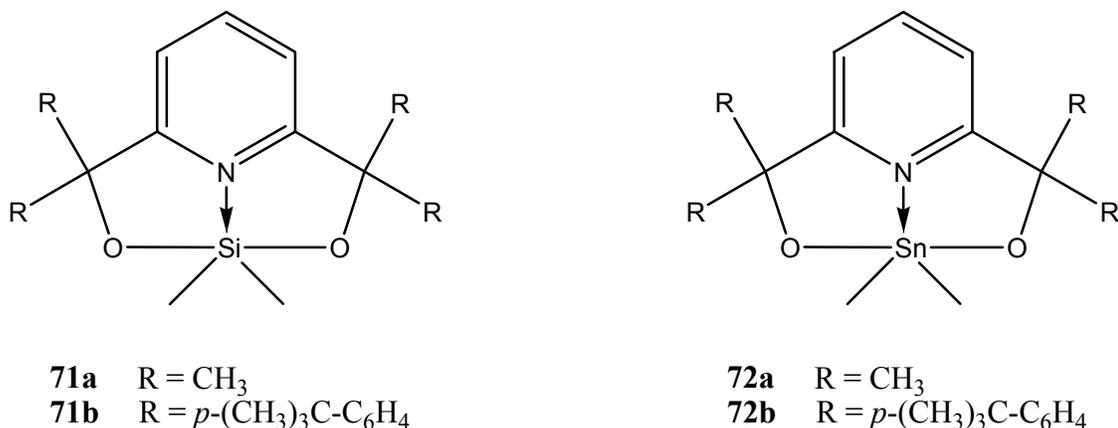


Figura 32. Compuesto pentacoordinados de Si(IV) y Ge(IV) derivados de piridinas 2,6-disustituidas.

En la tabla 14 se muestran los desplazamientos de RMN de ¹³C para cada uno de los análogos de Si y Sn descritos en la literatura. En estas investigaciones se informó la pentacoordinación tanto de los átomos de Si como de los de Sn. Para ambos casos, se observaron Δδ en los desplazamientos de RMN de ¹³C de los siloxanos y estanoxanos con respecto a los ligantes. Para el caso de los siloxanos, se determinó la pentacoordinación por medio de difracción de rayos-X, mientras que para los estanoxanos la determinación se realizó por medio de experimentos de espectroscopia Mössbauer. Los desplazamientos de los germoxanos también son incluidos en la Tabla 13, donde se puede observar que el desplazamiento químico de los carbonos piridínicos de los germoxanos presenta un Δδ en comparación con los ligantes utilizados.

Por otro lado, el desplazamiento en RMN de ¹³C del carbono del grupo Ge-CH₃ para los compuestos **68a** y **68b**, es muy cercano al de sus análogos de Si. Por lo anterior, deducimos que estos compuestos de Ge son también pentacoordinados, es decir, la formación del enlace transanular Ge→N está presente.

Nosotros confirmamos la formación de la especie pentacoordinada, por el cambio en el desplazamiento químico que se observa en los experimentos de RMN de ^{13}C de las germocinas **68a-68C** con respecto a los ligantes **67a-67c**, lo cual está de acuerdo con los cálculos teóricos realizados por Churakov *et. al.*, en donde propone especies hipervalentes pentacoordinadas para este tipo de sistemas.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1. Instrumentación.

En este trabajo de investigación, los compuestos obtenidos fueron caracterizados por: Espectrofotometría de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Nuclear y Difracción de Rayos X; además, se determinaron los puntos de fusión en los casos pertinentes.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns y no están corregidos.

Los espectros de masas (EM) se determinaron en un espectrómetro JEOL JMS-AX505HA utilizando las técnicas de FAB⁺ e IE. La técnica de electrospary (ES) se realizó en un espectrómetro Bruker esquire-6000. Los valores en paréntesis indican la intensidad relativa al 100% del pico base y los datos descritos están expresados en unidades de masa /carga (m/z).

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C y ²⁹Si se obtuvieron en los espectrómetros JEOL Eclipse+ de 300 MHz y VARIAN Gemini de 200 MHz, utilizando como disolvente cloroformo deuterado. Los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para el caso de la RMN ¹H, la frecuencia a la que se obtuvieron los experimentos fue a 300 MHz, las señales obtenidas se encuentran indicadas utilizando abreviaturas de simple (s), doble (d), doble de dobles (dd), triple (t) y múltiple (m). Para los experimentos de ¹³C, la frecuencia a la que se obtuvieron los experimentos fue de 59.71 MHz. En el caso de los experimentos de ²⁹Si, se utilizó la secuencia de pulsos INEPT⁹⁸.

La determinación de las estructuras por cristalografía de rayos-X se realizó por medio de un difractor Siemens P4/PC. Estas estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa computacional SHELXS-86 y los átomos diferentes de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente usando el programa SHELXL-97⁹⁹. Las distancias interatómicas están expresadas en anstroms (Å) y los ángulos en grados (°). Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar de la última cifra significativa.

V.2. Reactivos.

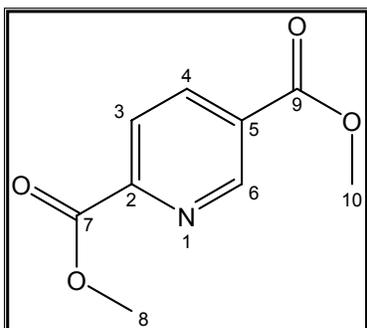
Los reactivos utilizados en este trabajo fueron ácido 2,5-piridindicarboxílico, metil litio 1.6 M en eter dietílico, Mg metálico, bromobenceno, 1-bromo-4-*tert*-butilbenceno, bis(dimetilamino)dimetilsilano, ácido 2,6-piridindicarboxílico, trietilamina, 2,6-(hidroximetil)piridina y cloruro de dimetilgermanio (IV). Todos ellos fueron adquiridos en Aldrich Chemical Company.

Los disolventes utilizados fueron metanol, tetrahidrofurano (THF), hexano, acetato de etilo, benceno y éter etílico. Todos los disolventes fueron utilizados sin previa purificación, excepto el THF, el cual fue purificado por el método propuesto por Vogel.¹⁰⁰

V.3. Procedimientos de síntesis y nomenclatura.

El nombre de cada uno de los compuestos sintetizados en este trabajo de investigación fue establecido siguiendo las reglas y recomendaciones de nomenclatura de la IUPAC. Se presenta también el procedimiento de síntesis y los datos espectroscópicos de cada uno de los compuestos.

2,5-Bis(metoxicarbonil)piridina (**63**).

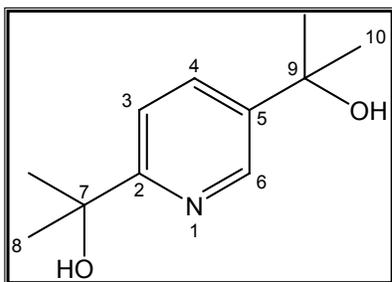


El compuesto (**63**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 15 g (89.82 mmol) de ácido 2,5-piridindicarboxílico en 300 mL de metanol en un matraz balón. Posterior a ello, se adicionaron 3 mL de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 20 h. Al término de la reacción se observó un

precipitado el cual se filtró y lavó con metanol. Posteriormente, el compuesto fue colocado al vacío para eliminar el disolvente restante. El producto obtenido resultó ser un polvo de color blanco, 13.52 g (69.33 mmol) con un rendimiento de 77.2%.

C₉H₉NO₄, P.M. = 195.172 g/mol. p.f. = 164-165°C. **IR** $v_{\max}(\text{cm}^{-1})$ (KBr): 2925, 1902, 1719 (C=O), 1597, 1288. **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ : 3.93 (3H, s, H-10), 3.97 (3H, s, H-8), 8.17, (1H, dd, J = 0.57 Hz, 8.1 Hz, H-3), 8.42 (1H, dd, J = 2.07 Hz, 8.1 Hz, H-4), 9.23 (1H, d, J = 1.23 Hz, H-6) ppm. **RMN de ¹³C** (75.57 MHz, CDCl₃), δ : 52.8 (C-10), 53.2 (C-8), 124.7 (C-3 y C-6), 128.6 (C-5), 138.4 (C-4), 150.8 (C-7 y C-9), 164.9 (C-2) ppm.

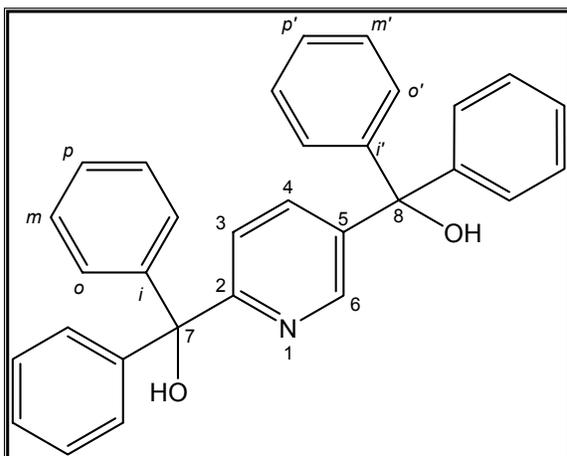
2,5-Bis[1-hidroxi-1-metil-etil]piridina (64a).



El compuesto (**64a**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 2 g (10.25 mmol) de (**63**) en 100 mL de THF previamente seco en un matraz balón con salida lateral. La solución fue purgada con nitrógeno y después colocada en un baño de hielo seco a -78°C . Después se adicionaron 17.48 mL de CH_3Li 1.32 M y al terminar ésta se retiró el baño de hielo. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante una hora a temperatura ambiente. Posterior a ello, se inició un reflujo por ocho horas. Al término del tiempo de reacción fueron adicionados 20 mL de H_2O . La fase orgánica fue separada y a la fase acuosa le fueron realizadas extracciones (5 x 50 mL) con acetato de etilo. Ambas fases orgánicas fueron mezcladas y secadas con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente fue evaporado a presión reducida obteniéndose un aceite de color café oscuro el cual se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo como eluyente (8:2) obteniéndose un sólido de color café, 0.842 g (4.32 mmol) con un rendimiento de 42.1%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, P.M. = 195.25 g/mol. p.f. = $>300^{\circ}\text{C}$. **EM** m/z (%): 194 [M^+-1 , (10)], 180 [M^+-15 , (100)], 164 [M^+-31 , (40)], 137 (34), 122 (15), 78 (7). **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3), δ : 1.50 (6H, s, H-10), 1.58 (6H, s, H-8), 7.31 (1H, d, $J = 8.25$ Hz, H-3), 7.83 (1H, dd, $J = 2.34$ Hz, 8.24 Hz, H-4), 8.58 (1H, d, $J = 1.65$ Hz, H-6) ppm. **RMN de ^{13}C** (75.57 MHz, CDCl_3), δ : 30.7 (C-10), 31.8 (C-8), 71.3 (C-9), 71.7 (C-7), 118.1 (C-3), 133.7 (C-4), 142.5 (C-5), 144.2 (C-6), 164.3 (C-2) ppm.

2,5-Bis[difenil(hidroximetil)]piridina (**64b**).

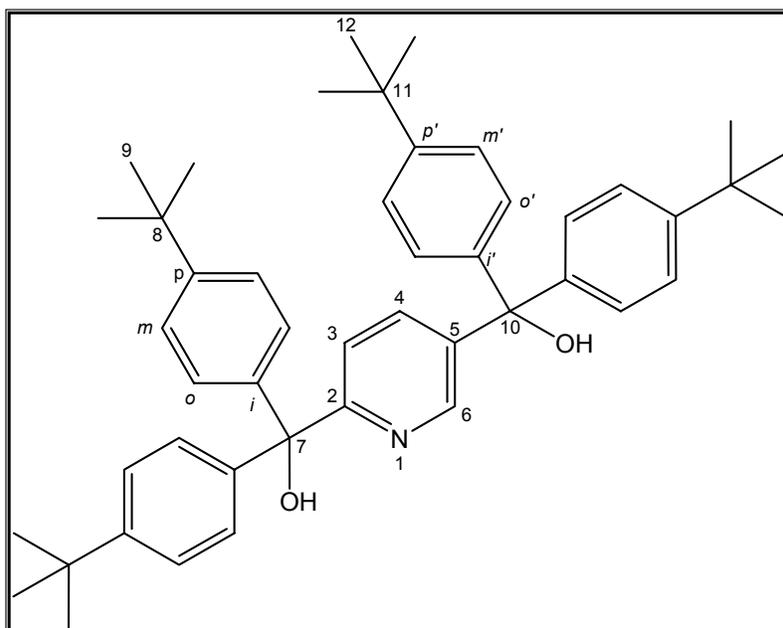


El compuesto (**64b**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 0.997 g. (41.025 mmol) de Mg metálico con unos pequeños cristales de I₂ en 100 mL de THF previamente seco en un matraz de dos bocas; en una de ella se colocó un refrigerante y en la otra un embudo de adición. El sistema fue purgado con una corriente de N₂. Por medio del embudo fueron agregados 4.31 mL (6.44 g, 41.08 mmol) de

bromobenceno para la formación del reactivo de Grignard. La adición fue por goteo lento a temperatura ambiente. Al terminar la formación del reactivo fueron adicionados lentamente, por medio del embudo, una solución de 2 g (10.25 mmol) de (**63**) en THF seco. La mezcla de reacción fue llevada a reflujo por 6 h. Terminado el tiempo, fueron adicionados 25 mL de H₂O y se filtró sobre celita. La fase orgánica fue separada y a la fase acuosa le fueron realizadas extracciones (5 x 25 mL) con acetato de etilo. Ambas fases orgánicas fueron mezcladas y secadas con Na₂SO₄ anhidro y el disolvente fue evaporado a presión reducida, obteniéndose un aceite de color rojo, el cual fue solubilizado en una pequeña cantidad de CH₂Cl₂ y obteniéndose un sólido café, 1.70 g (3.84 mmol) con un rendimiento de 35.7%.

C₃₁**H**₂₅**NO**₂, P.M. = 443.53 g/mol. p.f. = 170-174°C. **EM** m/z (%): 443 [M⁺, (100)], 366 [M⁺-77, (44)], 288 [M⁺-77, (5.6)], 261 (12.5), 183 (14), 105 (51), 77 (29). **RMN de ¹H** (200 MHz, CDCl₃), δ: 7.06 (1H, dd, J = 0.6 Hz, 8.4 Hz, H-3), 7.18-7.37 (20H, m, H-o, H-m, H-p, H-o', H-m' y H-p'), 7.61, (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.2 Hz, H-4), 8.45 (1H, dd, J = 0.6 Hz, 2.4 Hz, H-6) ppm. **RMN de ¹³C** (50 MHz, CDCl₃), δ: 80.6 (C-8), 80.7 (C-7), 121.9 (C-3), 127.3 (C-p'), 127.6 (C-o'), 127.7 (C-p), 127.9 (C-o), 128.0 (C-m'), 128.2 (C-m), 135.9 (C-4), 141.0 (C-5), 145.7 (C-i'), 145.9 (C-i), 147.3 (C-6), 161.7 (C-2) ppm.

2,5-Bis[di-*p-tert*-butilfenil(hidroxi metil)]piridina (64c).

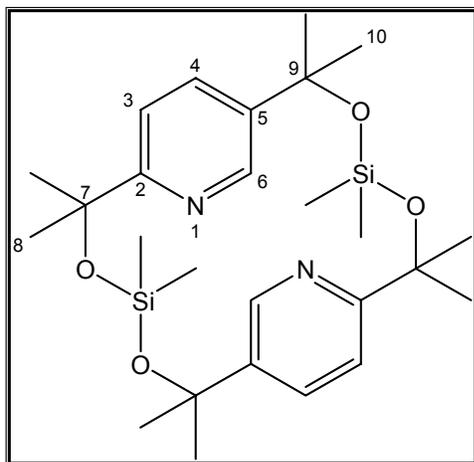


El compuesto (64c) se obtuvo de la misma manera que el compuesto (64b) utilizando: 0.997 g (41.025 mmol) de Mg metálico, 7.00 mL (8.75 g, 41.05 mmol) de *p*-dibromobenceno en 25 mL de THF y 2 g (10.25 mmol) de (63), para obtener un aceite de color amarillo muy tenue el cual fue solubilizado en una pequeña cantidad de CH₂Cl₂ y

precipitado con acetato de etilo un sólido blanco, 3.63 g (5.44 mmol) con un rendimiento de 53.1%.

C₄₇H₅₇NO₂, P.M. = 667.96 g/mol. p.f. = >300°C. **EM** *m/z* (%): 668 [M⁺+1, (47)], 650 (100), 534 (23.13), 372 (14.6). **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 1.30 (18H, s, H-12), 1.31 (18H, s, H-9), 7.10 (1H, d, J = 8.25 Hz, H-3), 7.17 y 7.32 (8H, AA'BB', J = 9.06 Hz, H-*o'* y H-*m'*), 7.17 y 7.32 (8H, AA'BB', J = 8.67 Hz, H-*o* y H-*m*), 7.64 (1H, dd, J = 2.34, Hz, 8.24 Hz, H-4), 8.54 (1H, d, J = 1.65 Hz, H-6) ppm. **RMN de ¹³C** (75.57 MHz, CDCl₃), δ: 31.4 (C-9 y C-12), 34.5 (C-11), 34.6 (C-8), 80.4 (C-10), 80.5 (C-7), 122.0 (C-3), 124.9 (C-*m'*), 125.2 (C-*m*), 127.5 (C-*o'*), 127.8 (C-*o*), 135.9 (C-4), 141.2 (C-5), 143.1 (C-*i'*), 143.3 (C-*i*), 147.4 (C-6), 150.0 (C-*p'*), 150.6 (C-*p*), 162.1 (C-2) ppm.

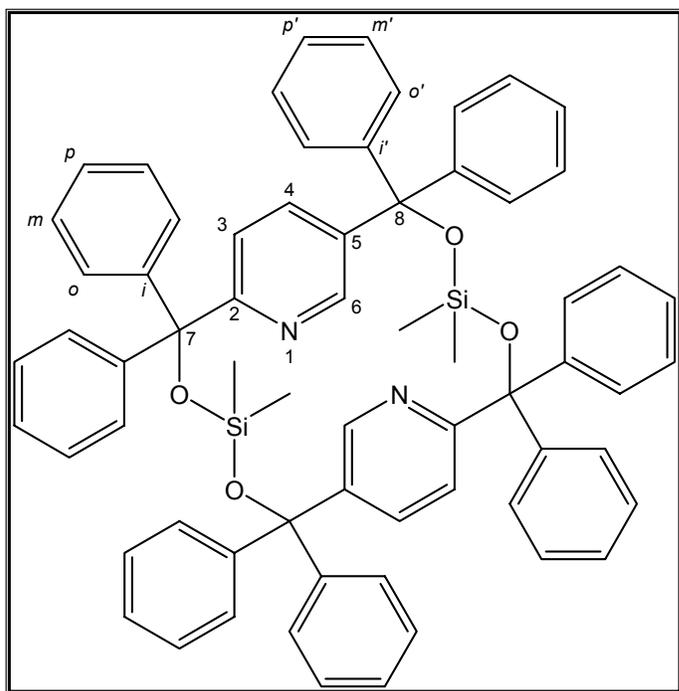
1,7(2,5)dipiridina-2,2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-dodecametil-3,5,9,11-tetraoxo-4,10-disilaciclododecafano (65a).



El compuesto (**65a**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 0.21 g (1.07 mmol) del compuesto (**64a**) en 50 mL de benceno en un matraz balón con salida lateral. El sistema fue purgado con N₂. Por medio de una jeringa se inyectaron 0.2 mL (0.17 g., 1.16 mmol) de bis(dimetilamino)-dimetilsilano y la mezcla de reacción se llevó a reflujo por 24 h. Terminado el tiempo, el disolvente fue extraído con ayuda de una bomba de vacío y se obtuvo un sólido blanco.

C₂₆H₄₂N₂O₄Si₂, P.M. = 502.79 g/mol. **EM** m/z (%): 503 [M⁺+1], 428 [M⁺-74], 856 [M⁺-180]. **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 0.05 (12H, s, Si-CH₃), 1.51 (12H, s, H-10), 1.59 (12H, s, H-8), 7.32 (2H, d, J = 8.25 Hz, H-3), 7.84 (1H, dd, J = 2.34 Hz, 8.4 Hz, H-4), 8.60 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6) ppm. **RMN de ¹³C** (75.57 MHz, CDCl₃), δ: 1.1 (Si-CH₃), 30.7 (C-10), 31.7 (C-8), 71.3 (C-9), 71.7 (C-7), 118.1 (C-3), 134.2 (C-4), 142.5 (C-5), 144.1 (C-6), 144.2 (C-2) ppm. **RMN de ²⁹Si** (59.70 MHz, CDCl₃), δ: -21.38 ppm.

1,7(2,5)dipiridina-2,2,6,6,8,8,12,12-octafenil-4,4,10,10-tetrametil-3,5,9,11-tetraoxo-4,10-disilaciclododecafano (65b).

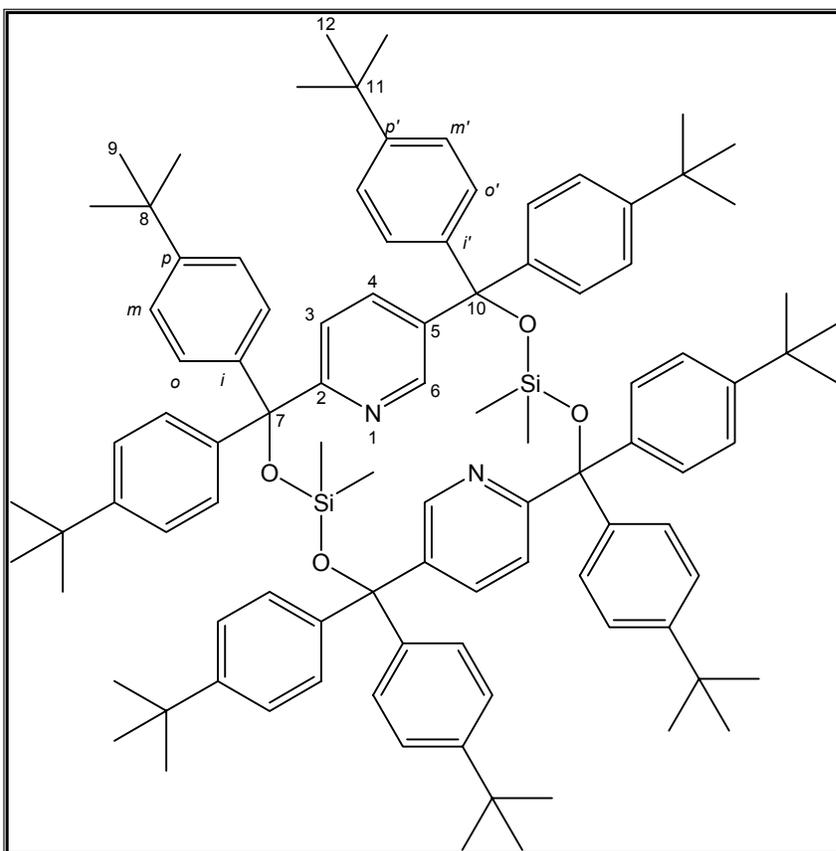


El compuesto (**65b**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 0.24 g. (0.54 mmol) del compuesto (**64b**) en 50 mL de benceno en un matraz balón con salida lateral. El sistema fue purgado con una corriente de N₂. Por medio de una jeringa se inyectaron 0.1 mL. (0.08 g., 0.54 mmol) de bis(dimetilamino)dimetilsilano y la mezcla de reacción se llevó a reflujo por 24 h. Terminado el tiempo, el disolvente fue extraído con una bomba de vacío. Se obtuvo un sólido café

amarillento, 0.245 g. (0.246 mmol) con un rendimiento de 45.5%.

C₆₆H₅₈N₂O₄Si₂, P.M. = 998.39 g/mol. **EM** m/z (%): 998 [M⁺, (48)], 909 [M⁺-89, (100)], 856 [M⁺-142, (6.33)], 723 [M⁺-275 (10.5)], 621 [M⁺-377 (15.5)]. **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 0.08 (12H, s, Si-CH₃), 7.08 (2H, d, J = 8.25 Hz, H-3), 7.21-7.38 (40H, m, H-o, H-m, H-p, H-o', H-m', H-p'), 7.63 (2H, dd, J = 2.34 Hz, 8.33 Hz, H-4), 8.48 (2H, d, J = 1.5 Hz, H-6) ppm. **RMN de ¹³C** (75.57 MHz, CDCl₃), δ: 1.1 (Si-CH₃), 1.4 (Si-CH₃), 80.7 (C-8), 80.8 (C-7), 122.1 (C-3), 127.5 (C-p'), 127.6 (C-o'), 127.8 (C-p), 127.9 (C-o), 128.2 (C-m'), 128.4 (C-m), 136.2 (C-4), 141.2 (C-5), 145.8 (C-i'), 146.0 (C-i), 147.4 (C-6), 161.9 (C-2) ppm. **RMN de ²⁹Si** (59.70 MHz, CDCl₃), δ: -21.36 ppm.

1,7(2,5)dipiridina-2,2,6,6,8,8,12,12-octa(*p-tert*-butilfenil)-4,4,10,10-tetrametil-3,5,9,11-tetraoxo-4,10-disilaciclododecafano (65c).

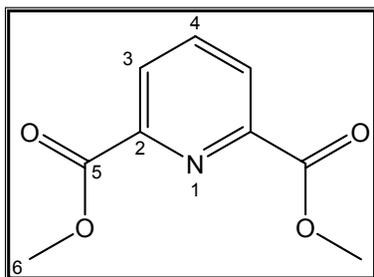


El compuesto (**65c**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 0.36 g. (0.54 mmol) del compuesto (**64c**) en 50 mL de benceno en un matraz balón con salida lateral. El sistema fue purgado con una corriente de N₂. Por medio de una jeringa se inyectaron 0.1 mL. (0.08 g., 0.54 mmol) de bis(dimetilamino)dimetilsilano y la mezcla de reacción se llevó a reflujo

por 24 h. Posteriormente, el disolvente fue extraído con ayuda de una bomba de vacío. Se obtuvo un sólido blanco, 0.09 g. (0.06 mmol) con un rendimiento de 23.07 %.

C₉₈H₁₂₂N₂O₄Si₂, P.M. = 1448.19 g/mol. p.f. = >300°C. **EM** m/z (%): 1449 [M⁺+1, (0.35)], 1448 [M⁺, (0.32)], 724 [M⁺-724], 650 [M⁺-798]. **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 0.08 (12H, s, Si-CH₃), 1.30 (36H, s, H-12), 1.31 (36H, s, H-9), 7.17 y 7.32 (16H, AA'BB', J = 8.94 Hz, H-*o'* y H-*m'*), 7.17 y 7.32 (16H, AA'BB', J = 8.79 Hz, H-*o* y H-*m*), 7.54 (2H, d, J = 8.37 Hz., H-3), 7.64 (2H, dd, J = 2.22 Hz., 8.67 Hz., H-4), 8.45 (2H, d, J = 1.53, H-6) ppm. **RMN de ¹³C** (75.57 MHz, CDCl₃), δ: 1.1 (Si-CH₃), 31.4 (C-9 y C-12), 31.4 (C-11), 34.6 (C-8), 80.4 (C-10), 80.5 (C-7), 122.0 (C-3), 124.9 (C-*m'*), 125.2 (C-*m*), 127.5 (C-*o'*), 127.8 (C-*o*), 135.9 (C-4), 141.2 (C-5), 143.1 (C-*i'*), 143.3 (C-*i*), 147.4 (C-6), 150.0 (C-*p'*), 150.6 (C-*p*), 162.1 (C-2) ppm. **RMN de ²⁹Si** (59.70 MHz, CDCl₃), δ: -21.40 ppm.

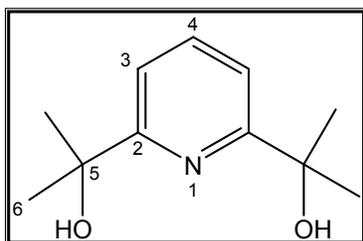
2,6-Bis(dimetoxicarbonil)piridina (66).



El compuesto (66) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 2.5 g (14.97 mmol) de ácido 2,6-piridindicarboxílico en 125 mL de metanol en un matraz bola. Posteriormente, se adicionó un exceso de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 10 h. Al término de la reacción se observó un precipitado el cual se filtró y lavó con metanol. Posteriormente, el compuesto es colocado al vacío para eliminar el disolvente restante. El producto obtenido resultó ser un polvo de color blanco, 2.51 g (12.87 mmol) con un rendimiento de 86.0%.

C₉H₉NO₄, P.M. = 195.172 g/mol. p.f. = 121-125°C. **EM** m/z (%): 196 [M⁺+1, (3.47)], 195 [M⁺, (4.86)], 137 [M⁺-58, (100)], 77 (20.64). **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 3.98 (6H, s, H-6), 8.00 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-4), 8.28 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-3) ppm. **RMN de ¹³C** (75.47 MHz, CDCl₃), δ: 53.6 (C-6), 128.5 (C-3), 138.8 (C-4), 148.5 (C-2), 165.4 (C-5) ppm.

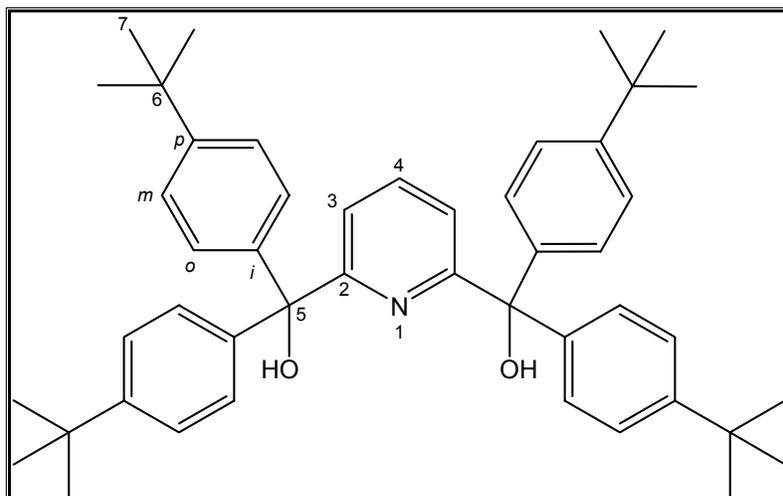
2,6-Bis[1-hidroxi-1-metil-etil]piridina (67b).



El compuesto (67b) fue preparado como se describe en la literatura.^{94,95,101}

C₁₁H₁₇NO₂, P.M. = 195.25 g/mol. p.f. = 94-95°C. **EM** m/z (%): 195 [M⁺, (2)], 180 [M⁺-15, (42)], 162 [M⁺-33, (100)], 138 (17), 118 (24), 104 (14), 78 (10), 59 (15), 43 (22), 31 (12). **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 1.56 (12H, s, H-6), 7.30 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 7.72 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-4) ppm. **RMN de ¹³C** (75.41 MHz, CDCl₃), δ: 30.6 (C-6), 72.3 (C-5), 116.8 (C-3), 138.1 (C-4), 164.5 (C-2) ppm.

2,6-Bis[di-*p-tert*-butilfenil(hidroximetil)]piridina (67c).

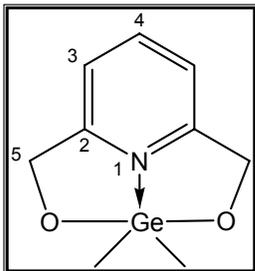


El compuesto (67c) fue preparado como se describe en la literatura.^{53,94,97}

C₄₇H₅₇NO₂, P.M. = 667.96 g/mol. p.f. = 235-255°C. **EM** *m/z* (%): 667 [M⁺, (28)], 592 [M⁺-75, (100)], 500 (83), 460 (21), 404 (24), 295 (50). **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 1.34 (36H, s, H-7),

7.10 (2H, d, J = 7.68 Hz, H-3), 7.21 y 7.22 (16H, AA'BB', J = 8.40 Hz, H-*o* y H-*m*), 7.57 (1H, t, J = 7.68 Hz, H-4) ppm. **RMN de ¹³C** (75.57 MHz, CDCl₃), δ: 31.5 (C-7), 34.6 (C-6), 81.1 (C-5), 121.5 (C-3), 124.9 (C-*m*), 128.0 (C-*o*), 136.9 (C-4), 143.1 (C-*i*), 150.2 (C-*p*), 162.7 (C-2) ppm.

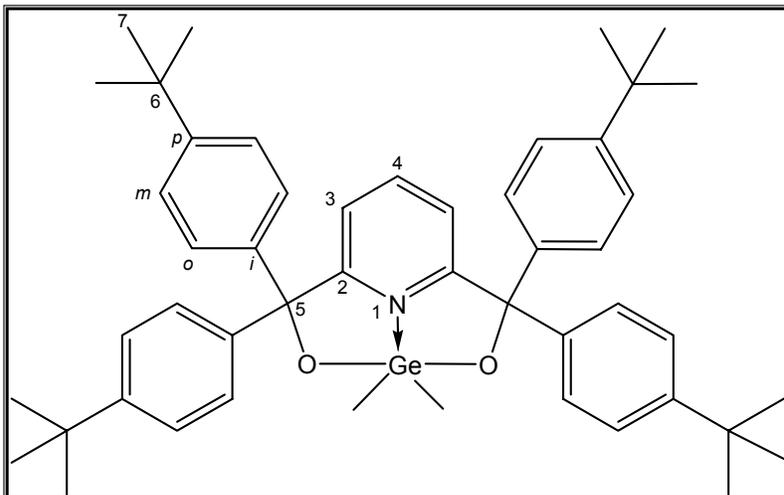
6,6-dimetil-[1,3,6,2]dioxazagermocina (68a).



El compuesto (**68a**) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 0.120 g (0.86 mmol) del compuesto (**67a**) en 50 mL de THF seco en un matraz balón con salida lateral. El sistema fue purgado con una corriente de N₂. Posteriormente, se adicionaron 0.24 mL (0.175 g, 1.73 mmol) de trietilamina. Por medio de una jeringa se inyectaron 0.1 mL (1.505 g., 0.86 mmol) de dicloruro de dimetilgermanio y la mezcla de reacción se llevó a reflujo por 24 hrs. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción fue filtrada y, posteriormente, el disolvente fue extraído con ayuda de una bomba de vacío. Se obtuvo un sólido blanco, 0.07 g. (0.29 mmol) con un rendimiento de 33.72 %.

C₉H₁₃GeNO₂, P.M. = 239.84 g/mol. p.f. = °C. **EM** *m/z* (%): 226 [M⁺-15(2)], 138 [M⁺-103(100)], 121(46), 92(52), 65(31). **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 0.61 (6H, s, Ge-CH₃), 4.76 (4H, s, H-5), 7.20 (2H, d, J = 7.68 Hz, H-3), 7.68 (1H, t, J = 8.25 Hz, H-4) ppm. **RMN de ¹³C** (75.41 MHz, CDCl₃), δ: 4.5 (Ge-CH₃), 64.4 (C-5), 119.2 (C-3), 137.5 (C-4), 158.5 (C-2) ppm.

6,6-dimetil-4,4,8,8-tetrakis(*p*-*tert*butilfenil)-[1,3,6,2]dioxazagermocina(68c).



El compuesto (68c) se obtuvo de la siguiente manera: se colocaron 0.58 g (0.86 mmol) del compuesto (67c) en 50 mL de THF seco en un matraz balón con salida lateral. El sistema fue purgado con una corriente de N₂. Después, son adicionados 0.24 mL (0.175 g, 1.73 mmol)

de trietilamina. Por medio de una jeringa se inyectaron 0.1 mL (1.505 g., 0.86 mmol) de dicloruro de dimetilgermanio y la mezcla de reacción se llevó a reflujo por 24 h. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción fue filtrada y, posteriormente, el disolvente fue extraído con ayuda de una bomba de vacío. Se obtuvo un sólido blanco, 0.25 g. (0.32 mmol) con un rendimiento de 37.20%. **C₄₉H₆₁GeNO₂**, P.M. = 768.65 g/mol. p.f. = 143-145°C. **EM** *m/z* (%): 768 [M⁺(5)], 767 [M⁺-15(5)], 730[M⁺-30(3)], 668(18), 650(22), 632(55), 460(37), 404(34), 284(30), 161(100). **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃), δ: 0.62 (6H, s, Ge-CH₃), 1.29 (36H, s, H-7), 7.05 (2H, d, J = 7.7, H-3), 7.15 y 7.27 (16H, AA'BB', J = 8.1 Hz, H-*o* y H-*m*) 7.57 (1H, t, J = 7.6, H-4) ppm. **RMN de ¹³C** (75.41 MHz, CDCl₃), δ: 4.6 (Ge-CH₃), 31.4 (C-7), 34.5 (C-6), 81.1 (C-5), 121.4 (C-3), 124.8 (C-*m*), 127.9 (C-*o*), 136.8 (C-4), 143.1 (C-*i*), 150.2 (C-*p*) 162.6 (C-2) ppm.

VI. CONCLUSIONES

En el caso de los compuestos tipo [5.5]silaparapiridinofano (**65a-65c**), las especies que se forman entre piridinas 2,5-disustituidas y organosilanos, son dímeros macrocíclicos de 18 miembros. La formación de estas especies diméricas se comprobó por medio de espectrometría de masas.

Mediante los experimentos de RMN de ^{29}Si se pudo observar que los desplazamientos químicos de los átomos de Si se encuentran en la región de especies tetracoordinadas, por lo que se pudo descartar la formación del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Si}$. A través del cálculo teórico realizado, se pudo determinar que la distancia entre los átomos de Si y N está entre 4.073 y 4.229 Å, siendo ésta mayor a la suma de sus radios de van der Waals (3.650 Å), por lo tanto, se concluye que no se da la formación de un enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Si}$. Por medio de la optimización de la geometría se determinó la conformación más estable termodinámicamente que presenta el macrociclo, observándose que los anillos piridínicos no están paralelos uno con respecto a otro, lo que hace suponer que los anillos, o bien tienen un giro libre, o el par libre del nitrógeno influye en la conformación, explicando la ausencia de la interacción $\text{N}\rightarrow\text{Si}$.

Para el caso de los compuestos tipo germocina (**65a-65c**) se pudo determinar, mediante los desplazamientos observados en RMN de ^{13}C y la comparación con los ligantes respectivos, que hay una protección de los átomos de carbono, lo que es un indicativo de que el ambiente químico de éstos ha cambiado por la presencia del grupo $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$, y del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$.

De igual manera podemos concluir que las diferencias en desplazamiento químico observadas en RMN de ^{13}C para las germocinas sintetizadas son similares a las de sus análogos de Si y Sn, por lo que se concluye que las germocinas obtenidas son especies pentacoordinadas.

VII. APORTACIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo de investigación se describe la síntesis y caracterización de nueve compuestos nuevos: tres de ellos son ligantes tridentados derivados de piridina (**64a-64c**), tres son del tipo [5.5]*parasilapiridinofano* (**65a-65c**) y los otros tres son del tipo germocina (**68a-68c**). Todos ellos fueron caracterizados por espectrometría de masas, RMN de ^1H y ^{13}C , así como ^{29}Si para el caso de los compuestos tipo [5.5]*parasilapiridinofano*. Para los ligantes **64a** y **64b** se pudo realizar un estudio de difracción de rayos-X.

Una de las aportaciones hechas al conocimiento con el estudio realizado en esta investigación es que, debido a la conformación que adoptan los [5.5]*parasilapiridinofanos* obtenidos (**65a-65c**), no se da la formación del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Si}$.

Otra de las aportaciones de este trabajo es que se pudo determinar que los compuestos derivados de piridinas 2,6-disustituidas con elementos del grupo 14 son especies pentacoordinadas. Esto se comprobó al comparar a los tres compuestos tipo germocina (**68a-68c**) con sus análogos de Si y Sn.

Una de las perspectivas que nos hemos planteado en nuestro grupo de investigación es preparar nuevos [5.5]*parapiridinofanos* pero ahora incorporando átomos de Ge y Sn en su estructura para lograr que la cavidad del macrociclo sea más grande. De igual manera se tiene planteado realizar estudios de reconocimiento catiónico y/o aniónico con todos los [5.5]*parapiridinofanos* que se logren obtener.

Otra perspectiva que se ha planteado para dar continuidad a este trabajo es el funcionalizar los puentes de los [5.5]*parapiridinofanos*, ya sea aumentando el número de átomos metálicos o la cadena del piridinofano, para tener así un mayor número de sitios de coordinación.

De igual manera, se ha pensado en sintetizar especies bimetalicas que contengan Si, Ge y Sn, donde los dos átomos metálicos presenten hipervalencia. Esto con el fin de hacer un estudio estructural de la especie, y en particular de la geometría alrededor de los átomos metálicos, así como de las propiedades que puedan generarse en este tipo de compuestos.

III. BIBLIOGRAFÍA

1. Chuit, C., Corriu, R.J.P., Reye, C. y Young, J.C., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1371-1448.
2. a) Corriu, R.J.P., Guerin, C., Henner, B.J.L. y Wong, Chi Man, W.W.C. *Organometallics*, **1988**, *7*, 237-238. b) Deiters, J.A., Holmes, R.R. y Holmes, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7672-7681. c) Johnson, S.E., Deiters, J.A., Day, R.O. y Holmes, R.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3250-3528.
3. a) Avarvari, N., Mezailles, N., Ricard, L., Le Floch, P. y Mathey, F., *Science*, **1998**, *280*, 1587-1589. b) Avarvari, N., Maigrot, N., Ricard, L., Mathey, F. y Le Floch, P., *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2109-2118.
4. a) Newman, C.R., Frisbie, C.D., da Silva Filho, D.A., Bredas, J-L., Ewbank, P.C. y Mann, K.R., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436-4451. b) Xu, Y.Y., Bian, C., Chen, S. y Xia, S., *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *561*, 48-54.
5. a) Tacke, R., Pülm, M. y Wagner, B., *Adv. Organomet. Chem.*, **1999**, *44*, 221-273. b) Tacke, R., Mallak, M. y Willeke, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2339-2341. c) Ignatyev, I.S. y Schäfer, H.F., *Organometallics*, **2001**, *20*, 3113-3121.
6. a) Chuit, C., Corriu, J.R.P., Reye, C. y Young, J.C., *Chem Rev.*, **1993**, *93*, 1371-1448. b) El-Sayed, I., Hatanaka, Y., Onozawa, S. y Tanaka, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3597-3598.
7. Lukevics, E. e Ignatovich, L., “Capítulo 5. ¹⁴Si Biological Activity of Organosilicon Compounds”, en: Marcel, G. y Tiekink, E.R.T., *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents*, **2005**, John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, pp. 83-107.
8. Lukevics, E. e Ignatovich, L., *Appl. Organomet. Chem.*, **1992**, *6*, 113-126.
9. Showell, G.A. y Mills, J., *Drug Discov. Today*, **2003**, *8*, 551-556.
10. Lukevics, E. e Ignatovich, L., “Capítulo 15. ³²Ge Biological Activity of Organogermanium Compounds”, en: Marcel, G. y Tiekink, E.R.T., *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents*, **2005**, John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, pp. 279-295.

11. a) Kakimoto, N., Matsui, M., Takada, T. y Akiba, M., *Heterocycles*, **1985**, *23*, 2681-2684. b) Wang, Q., Chen, Z., Zeng, Q. y Huang, R., *Heteroatom Chem.*, **1999**, *10*, 209. c) Wang, Q., Chen, Z., Zeng, Q. y Huang, R., *Heteroatom Chem.*, **1999**, *10*, 5-8. d) Lukevics, E., Ignatovich, L. y Shestakova, I., *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, *17*, 898-905.
12. a) Lukevics, E., Ignatovich, L., Porsyurova, N. y Germane, S., *Appl. Organomet. Chem.*, **1988**, *2*, 115-120. b) Lukevics, E., Ignatovich, L., Shilina, N. y Germane, S. *Appl. Organomet. Chem.*, **1992**, *6*, 261-266. c) Lukevics, E., Ignatovich, L., Shul'ga, T. y Belyakov, S., *Main Group Met. Chem.*, **2002**, *25*, 463-464. d) Lukevics, E., Ignatovich, L., Shul'ga, T., Mitchenko, O. y Belyakov, S., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *659*, 165-171.
13. a) Rima, G., Satgé, J., Sentenac-Roumanou, H., Fantome, M., Laval, J-D., Lion, C. y Dagiral, R., *Appl. Organomet. Chem.*, **1996**, *10*, 113-123. b) Rima, G., Satgé, J., Sentenac-Roumanou, H., Fantome, M., Laval, J-D., Lion, C., Thiriot, C., Dagiral, R. y Martin, C., *Main Group Met. Chem.*, **1997**, *20*, 255-267. c) Célaries, B., Amourette, C., Lion, C. y Rima, G., *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, *17*, 135-138.
14. a) Badger, A.M., Schwartz, D.A., Picker, D.H., Dorman, J.W., Bradley, F.C., Cheeseman, E.N., DiMartino, M.J., Hanna, N. y Mirabelli, C.K., *J. Med. Chem.*, **1990**, *33*, 2963-2970. b) R. Tacke, B. Becker, D. Berg, Brandes, W., Dutzmann, S. y Schaller, K., *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *438*, 45-56.
15. Lukevics, E., Ignatovich L. y Belyakov, S., *Main Group Metal Chem.*, **2001**, *24*, 869-870.
16. Pellegrin, M.M., *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1899**, *18*, 457-465.
17. a) Lüttringhaus, A. y Gralheer, H., *Liebigs Ann. Chem.*, **1941**, *550*, 67-98.
b) Lüttringhaus, A. y Gralheer, H., *Liebigs Ann. Chem.*, **1947**, *557*, 108-112.
c) Lüttringhaus, A. y Gralheer, H., *Liebigs Ann. Chem.*, **1947**, *557*, 112-120.
d) Lüttringhaus, A. y Eyring, G., *Liebigs Ann. Chem.*, **1957**, *604*, 111-121.
18. Brown, C.J. y Farthing, A.C., *Nature (London)*, **1949**, *164*, 915.
19. Cram, D.J. y Steinberg, H., *J. Am. Chem Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704
20. Cram, D.J. y Cram, J.M., *Acc. Chem Res.* **1971**, *4*, 204-213.

21. Moss, G.P., Smith, P.A.S. y Tavernier, D., *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 1307-1375.
22. a) Vögtle, F., *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3193-3196. b) Vögtle, F. y Neumann, P., *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 5847-5873.
23. Powell, W.H., *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 1513-1545. Ver también la dirección electrónica: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iuapc/phane>. b) Favre, H.A., Hellwinkel, D., Powell, W.H., Smith, H.A. Jr. y Tsay, S.S-C., *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 809-834. Ver también la dirección electrónica: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iuapc/phane2>.
24. Gerlach, H. y Huber, E., *Helv. Chim. Act.*, **1968**, *51*, 2027-2044.
25. Iwata, M., Kuzuhara, H. y Emoto, S., *Chem. Lett.*, **1976**, 983-986.
26. Reinshagen, H. y Stütz, A., *Mh. Chem.*, **1979**, *110*, 567-575.
27. Reinshagen, H. y Stütz, A., *Mh. Chem.*, **1979**, *110*, 577-588.
28. Iwata, M. y Kuzuhara, H., *Chem. Lett.*, **1981**, 1749-1752.
29. Iwata, M. y Kuzuhara, H., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 1282-1286.
30. Iwata, M. y Kuzuhara, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, *58*, 2502-2514.
31. Tachibana, Y, Komatsu, T., Ando, M. y Kuzuhara, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 237-241.
32. Iwata, M. y Kuzuhara, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 1031-1036.
33. Shinmyozu, T., Hirai, Y. y Inazu, T., *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1551-1555.
34. Kanomata, N. y Nakata, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4563-4568.
35. a) Bruhin, J. y Jenny, W., *Chimia*, **1971**, *25*, 238-240. b) Bruhin, J. y Jenny, W., *Chimia*, **1971**, *25*, 308-310.
36. a) Staab, H.A. y Hasselbach, H.J., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 5979-5982. b) Rentzea, M., Hasselbach, H.J. y Staab, H.A., *Org. Mass. Spectrom.*, **1986**, *21*, 367-360. c) Staab, H.A., Hasselbach, H.J. y Krieger, C., *Liebigs Ann. Chem.*, **1986**, 751-764.
37. Sako, K., Tatemitsu, H., Onaka, S., Takemura, H., Osada, S., Wen, G., Rudziński, J.M. y Shinmyozu T., *Liebigs Ann. Chem.*, **1996**, 1645-1649.
38. Funaki, T., Inokuma, S., Ide, H., Yonekura, T., Nakamura, Y. y Nishimura, J., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 2393-2397.
39. Sakurai, H., Nakadaira, Y., Hosomi, A. y Eriyama, Y., *Chem. Lett.*, **1982**, 1971-1974.

40. Sakurai, H., Hoshi, S., Kamiya, A., Hosomi, A. y Kabuto, C., *Chem. Lett.*, **1986**, 1781-1784.
41. Sakurai, H., *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 57, 1637-1646.
42. Gleiter, R., Schäfer, W., Krennrich, G y Sakurai, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4117-4120.
43. Elschembroich, C., Hurley, J. Massa, W. y Baum, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 684-685.
44. Sekiguchi, A., Yatabe, T., Kabuto, C. y Sakurai, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 757-758.
45. Kira, M. y Tokura, S., *Organometallics*, **1997**, 16, 1100-1102.
46. Sakurai, H., *Adv. Inorg. Chem.*, **2000**, 359-407.
47. a) Gilman, H., *Adv. Organomet. Chem.*, **1968**, 41-43. b) Haiduc, I y Gilman, H., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 14, 73-78.
48. Wudl, F., Allendoerfer, R.D., Demirgian, J. y Robbins, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3160-3162.
49. Birkofer, L. y Stuhl, O., *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 177, C16-C18.
50. Prakasha, T.K., Chandrasekaran, A., Day, R.O. y Holmes, R. R., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4342-4346.
51. Rezzonico, B., Grignon-Dubois, M., Laguerre, M. y Léger, J-M., *Organometallics*, **1998**, 17, 2656-2664.
52. Gómez, E. y Farfán, N., *Heteroatom Chem.*, **1999**, 10, 351-354.
53. Gómez, E., Santes, V., de la Luz, V. y Farfán, N., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622, 54-60.
54. Sudhakar, S., Lee, G-H., Wang, Y., Hsu, J-H. y Luh, T-Y., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 646, 167-170.
55. Moores, A., Defieber, C., Mézailles, N., Maigrot, N., Ricard, L. y Le Floch, P., *New J. Chem.*, **2003**, 27, 994-999.
56. Beckmann, J., Duthie, A., Reeske, G. y Schürmann, M., *Organometallics*, **2005**, 24, 3629-3633.
57. Cram, D.J. y Bauer, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 89, 59714-5977.

58. Griswold, A.A. y Chapman, O.L., *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 2047-2048.
59. Busby, R.E. y Huckle, D., *J. Chem. Soc. Perkin Tans. I*, **1972**, 1705-1710.
60. Jung, M.E. y Xia, H., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 297-300.
61. Köning, B., Rödel, M., Bubenitschek, P. y Jones, P.G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 661-662.
62. Köning, B., Rödel, M., Bubenitschek, P., Jones, P.G. y Thondorf, I., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7406-7410.
63. Algunos ejemplos de compuestos de Ge(IV) con hexacoordinación son, entre otros: a) Wolff, B. y Weiss A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 162-163. b) Baukov, Y.I., Shipov, A.G., Smirnova, L.S., Kramarova, E.P., Bylikin, A.Y., Ovchinnikov, Y.E. y Struchkov, Y.T., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *461*, 39-42. c) Pastor, S.D., Huang, V. y NabiRahni, D. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5966-5968. d) Seifullina, I.I., Shmatkova, N.V. y Mazepa, A.V., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2002**, *28*, 15-18. e) Singh, R.V., Gupta, P., Chaudhary, P. y Deshmukh, C.N., *Main Group Metal Chem*, **2005**, *28*, 93-118. f) Pal, S.K., Tham, S.M., Reed, R.W., Oakley, R.T. y Haddon, R.C., *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2076-2083. g) Mafera, L., Almeida-Paz, F.A., Shi, F-N., Rocha, J., Trindade, T., Fernandez C., Makal, A., Wozniak, K. y Klinowski, J., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 363-375.
64. Algunos ejemplos de compuestos de Ge(IV) con heptacoordinación son, entre otros: a) Takeuchi, Y., Yamamoto, H., Tanaka, K., Ogawa, K., Harada, J., Iwamoto, T. y Yuge, H., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 9811-9822. b) Iwanaga, K., Kobayashi, J., Kawashima, T., Takagi, N. y Nagase, S., *Organometallics*, **2006**, *25*, 3388-3393.
65. Sau, A.C., Day, R.O. y Holmes, R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7972-7973.
66. a) Sau, A.C. y Holmes, R.R., *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4129-4135. b) Day, R.O., Homes, J.M., Sau, A.C. y Holmes, R.R., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 281-286.
67. Holmes, R.R., Day, R.O., Sau, A.C., Poutasse, C.A. y Holmes, J.M., *Inorg. Chem*, **1985**, *24*, 193-199.
68. a) Holmes, R.R., Day, R.O., Sau, A.C. y Holmes, J.M., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 600-606. b) Holmes, R.R., Day, R.O., Sau, A.C., Poutasse, C.A. y Holmes, J.M., *Inorg. Chem*, **1986**, *25*, 607-611.

69. Bilton, M.S. y Webster, M., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 722-724.
70. Frieson, D.K. y Ozin, G.A., *Can. J. Chem.*, **1973**, *51*, 2697-2709.
71. a) Takeuchi, Y., Tanaka, K., Tanaka, K., Ohnishi-Kameyama, M., Kálman, A. y Párkányi, L., *Chem. Commun.*, **1998**, 2289-2290. b) Takeuchi, Y., Párkányi, L., Kálman, A., Nishikawa, M., Tanaka, K., Mori, W. y Kinoshita, M., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *687*, 33-38.
72. Cosledan, F., Castel, A., Rivière, P. y Satgé, J. *Organometallics*, 1998, *17*, 2222-2227.
73. Kano, N., Goto, S. y Kawashima, T., *Organometallics*, **2003**, *22*, 1152-1155.
74. Thompson, T., Pastor, S.D. y Rihs, G., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4163-4167.
75. Cea-Olivares, R., García-Montalvo, V. y Moya-Cabrera, M.M., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 859-872.
76. Brauer, D.J., Wilke, J. y Eujen, R., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *316*, 261-269.
77. Tacke, R., Heermann, J. y Pfrommer, B., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2070-2072.
78. Kawashima, T., Iwama, N., Tokitoh, N. y Okazaki, R., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 491-493.
79. Khrustalev, V.N., Portnyagin, I.A., Bosrisova, I.V., Zemlyansky, N.N., Ustynyuk, Y.A., Antipin, M.Y. y Nechaev, M.S., *Organometallics*, **2006**, *25*, 2501-2504.
80. Lukevics, E. e Ignatovich L., *Main Group Metal Chem.*, **1994**, *17*, 133-144.
81. Lukevics, E., Ignatovich L. y Kemme, A., *Main Group Metal Chem.*, **2002**, *25*, 313-314.
82. Kupče, E., Liepiņš, E., Lapsina, A., Zelchan, G. y Lukevics, E., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *251*, 15-29.
83. Kupče, E., Lukevics, E., Flid, O.D., Viktorov, N.A. y Gar, T.K., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *372*, 187-188.
84. Chiang, H-C., Lin, S-M. y Ueng, C-H., *Acta Crystallogr.*, **1992**, *C*, 991-993.
85. Chen, R., Liu, L.Z. y Zhang, Z., *J. Heteroatom Chem.*, **1995**, *6*, 503-506.
86. Feng, X.T., Cui, S., Cao, R.Z. y Liu, L., *Main Group Metal Chem.*, **1997**, *20*, 213-216.
87. Chen, D-H. y Chiang, H-C., *Polyhedron*, **1995**, *14*, 687-691.
88. Lukevics, E., Belyakov, S. y Pudova, O., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *523*, 41-45.

89. Karlov, S.S., Yakubova, E. K., Gauchenova, E.V., Selina, A.A., Churakov, A.V., Howard, J.A.K., Tyurin, D.A., Lorberth, J. y Zaitseva, G.S., *Z. Naturforsch.*, **2003**, *B*, 1165-1170.
90. Gómez, E., Santes, V., de la Luz, V. y Farfán, N., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *590*, 237-241.
91. Gómez, E., Hernandez, Z., Álvarez-Toledano, C., Toscano, R.A., Santes, V. y Sharma, P., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *648*, 280-287.
92. a) Williams, E.A. y Cargioli, J.D., *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1979**, *9*, 221-318. b) Williams, E.A., *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1983**, *15*, 235-289.
93. Sánchez, M., Höpfl, H., Ochoa, M.E., Farfán, N., Santillan, R. y Rojas-Lima, S., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 612-621.
94. Huheey, J., Keiter, E.A. y Keiter, R.L., *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, **1997**, 4ta. edición, Oxford University Press, México, 306-312.
95. Gómez, E., Flores, R., Huerta, G., Álvarez-Toledano, C., Toscano, R.A., Santes, V., Nava, N. y Sharma, P., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *672*, 155-122.
96. Gómez Pérez, E., *Silaciclofanos y Siloxanos Derivados de Piridina*, Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN, México, 2000.
97. Churakov, A.V., Karlov, S.S., Yakubova, E.Kh., Selina, A.A., Zabalov, M.V., Oprunenko, Yu.F. y Zaitseva, G.S., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *50*, 1511-1515.
98. Blinka, T.H., Helmer, B.J. y West, R., *Adv. Organomet. Chem.*, **1984**, *23*, 193-218.
99. Sheldrick, G.M., *SHELXL-97. Program for Refinement of Crystal Structures*, Universidad de Göttingen, Alemania.
100. Vogel, A.I., *Textbook of Practical Organic chemistry*, **1978**, Logman, E.U.A.
101. Shimada, S., Rao, M.L.N. y Tanaka, M., *Organometallics*, **2000**, *19*, 931-936.